

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan korkeakoulu
Fysikaalisen kemian koulutusohjelma

Timo Weckman

Laskennallinen tutkimus TMA/H₂O ALD-prosessista

Pintareaktiot Al₂O₃-pinnalla

Diplomityö
Espoo, 23. tammikuuta 2014

Valvoja: Professori Kari Laasonen

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan korkeakoulu
Fysikaalisen kemian koulutusohjelma

Tekijä:	Timo Weckman		
Työn nimi:	Laskennallinen tutkimus TMA/H ₂ O ALD-prosessista Pintareaktiot Al ₂ O ₃ -pinnalla		
Päiväys:	23. tammikuuta 2014	Sivumäärä:	82
Pääaine:	Laskennallinen kvanttikemia	Koodi:	KE31
Valvoja:	Professori Kari Laasonen		
<p>Alkujaan suomalaisperäinen ALD-prosessi (atomic layer deposition, atomikerroskasvatus) on erityisesti pienelektroniikassa tärkeä sovellus, jolla on mahdollista syntetisoida jopa vain muutaman atomin paksuisia ohutkalvoja. Prosessilla valmistettavien atomikerrostumien paksuutta ja rakennetta on mahdollista kontrolloida hyvin tarkasti. Ohutkalvoille on lukuisia käyttökohteita joista kaupallisesti tärkeimmät ovat puolijohdeteollisuudessa, esimerkiksi transistoreiden porttioksidien valmistuksessa.</p> <p>Laskennallinen mallintaminen on noussut luonnontieteissä tärkeäksi komponentiksi teoreettisen ja kokeellisen tutkimuksen rinnalle. Kemiassa systeemejä voidaan mallintaa <i>ab initio</i>, alusta alkaen ilman varsinaista empiiristä tietoa systeemistä, käyttämällä kvanttimekaniikkaa. Laskennallisella tutkimuksella voidaan paitsi verifioida tai falsifoida olemassa olevia malleja, myös tutkia esimerkiksi uusia reaktiomekanismeja ja tuottaa kvantitatiivista tietoa.</p> <p>Trimetyylialumiini-vesi-prosessi on ehkä tutkituin ALD-prosessi. Prosessilla kasvatetaan Al₂O₃-ohutkalvoja. Teoreettinen tarkastelu systeemistä on kuitenkin ollut melko vähäistä. Osa tutkimuksista on pohjautunut alkuaskeleisiin SiO₂-pinnalla, osa vastaavasti jatkoreaktioihin muodostuneella Al₂O₃-pinnalla. Aikaisemmat tutkimukset kasvusta Al₂O₃-pinnalla ovat pohjautuneet klusterimalleihin tai prosessiolosuhteiden kannalta epärealistiseen kuvaukseen pinnasta. Tässä työssä on toistettu aiemmin kirjallisuudessa esitetyt mallit prosessista ja esitetään reaktiomekanismit realistisemmalla Al₂O₃-pintamallilla.</p>			
Asiasanat:	ALD, DFT, TMA, Kvanttikemia		
Kieli:	Suomi		

Aalto University
 School of Chemical Technology
 Degree Programme in Physical Chemistry

ABSTRACT OF
 MASTER'S THESIS

Author:	Timo Weckman		
Title:	A density functional study of the TMA/H ₂ O ALD-process Initial reactions on the Al ₂ O ₃ -surface		
Date:	January 23, 2014	Pages:	82
Major:	Computational quantum chemistry	Code:	KE31
Supervisor:	Professor Kari Laasonen		
<p>The ALD-process (atomic layer deposition) is an important application in micro-electronics that enables thin film synthesis with atomic precision. The thickness and structure of the atomic layers can be adjusted extremely precisely. There exists a number of applications for the thin films of which the most commercially important ones are in semiconductor industry for example in manufacturing gate-oxides for transistors.</p> <p>Computational modelling and research has risen up next to theoretical and empirical research in the natural sciences. In chemistry systems can be modelled <i>ab initio</i>, from first principles with out the use of any empirical data of the system, using quantum mechanics. Computational research can be used not only to verify or falsify existing models but also to study new for example new reaction mechanisms and to produce quantitative data.</p> <p>Trimethylaluminum–water-process is perhaps the most studied ALD-process. The process is used to grow Al₂O₃ thin films. Theoretical research of the system has been quite scarce. Part of the previous research has focused on initial steps on the SiO₂ surface and other on the follow-up reaction on the newly formed Al₂O₃ surface. The prior studies of the reactions on the Al₂O₃ surface have based on cluster models or inaccurate surface models considering the process conditions. In this work the previous studies have been repeated and new reaction mechanisms on a more realistic surface model are presented.</p>			
Keywords:	ALD, DFT, TMA, Quantum chemistry		
Language:	Finnish		

Esipuhe

Tämä työ on tehty Aalto yliopiston Fysikaalisen kemian laboratoriossa vuoden 2013 aikana.

Haluaisin kiittää professori Kari Laasosta paitsi mielenkiintoisesta aiheesta, myös hyvästä ohjauksesta, vapaudesta itsenäisyyteen sekä kannustavista keskusteluista. Lisäksi haluan kiittää DI Marko Melanderia opastuksesta ja ehdotuksista umpikujissa. Tämä lisäksi haluan kiittää koko laboratoriota innostavasta, mukaanottavasta ja lämpimästä ilmapiiristä.

Tämän lisäksi haluan kiittää Tieteen tietotekniikan keskusta CSC:tä superkoneiden tarjoamisesta ja käytön mahdollistamisesta.

Haluan myös kiittää rakkaita ystäviäni sekä kannustuksesta että työrauhasta ja perhettä avusta, tuesta ja mielenkiinnosta minua ja työtäni kohtaan.

*Miehen kypsyyys: se merkitsee,
että on jälleen saavuttanut sen vakavuuden,
jossa eli lapsena leikkiessään.*
-Nietzsche

Espoo, 23. tammikuuta 2014

Timo Weckman

Sisältö

1	Johdanto	6
2	Atomikerrosvatav	7
2.1	Historia	7
2.2	Prosessi	8
2.3	TMA/H ₂ O-prosessi	12
2.3.1	Reaktiomekanismi	12
2.3.2	ALD:n laskennallinen tutkimus	15
3	Kvanttikemia	18
3.1	Yleistä	19
3.2	Variaatioperiaate ja kantafunktiot	21
3.2.1	Slaterin orbitaalit	23
3.2.2	Gaussin funktiot	24
3.2.3	Pseudopotentialit	25
3.2.4	PAW-menetelmä	26
3.3	Hartree–Fock-teoria	27
3.3.1	Konfiguraatiovuorovaikutus	29
3.3.2	Møller–Plesset-häiriöteoria	30
3.4	Tiheysfunktionaliteoria	32
3.4.1	Hohenberg–Kohn teoreemat	33
3.4.2	Kohn–Sham menetelmä	35
3.4.3	Vaihto- ja korrelaatiofunktionalit	37

3.5	Siirtymätilan löytäminen – NEB	39
3.6	Fukui-funktio	42
4	TMA:n pintareaktiot aluminalla	44
4.1	Laskennalliset yksityiskohdat	44
4.2	Käytetyt pintamallit	45
4.3	Widjajan ja Musgraven klusterimalli	50
4.4	Elliottin ja Greerin pintamalli	52
4.5	Hydratoitunut pintamalli	55
4.6	Pintamallien erot reaktiivisuudessa	60
4.7	Käytetyn mallin rajoitteet	65
5	Yhteenveto	68

Luku 1

Johdanto

Pienelektroniikan sovellusten jatkuva kutistuminen on synnyttänyt kysynnän erilaisille menetelmille, jotka mahdollistavat tarkan nanometri-mittakaavan materiaalisynteesin. Yksi merkittävä käytännön sovellus on suomalaisperäinen ohutkalvon kasvatusmenetelmä, jossa kaasufaasissa olevat reagenssit saostetaan halutun materiaalin pintaan. Muodostuvan ohuen pintakalvon rakenne ja paksuus voidaan määrittää jopa yhden atomikerroksen tarkkuudella. Menetelmää kutsutaan atomikerroskasvatukseksi (atomic layer deposition, ALD). ALD:tä on perinteisesti lähestytty kokeellisella tutkimustyöllä ja erilaiset teoriat mahdollisista mekanismeista perustuvat kokeista rakennettuihin kineettisiin malleihin.

Laskennallinen tiede on kehittynyt viime vuosikymmeninä kokeellisen ja teoreettisen tutkimuksen välimaastoon mahdollistaen erilaisten mallien todentamisen, uusien systeemien tutkimisen sekä kvantitatiivisen tiedon tuottamisen modernien tietokoneiden avulla. Kemian tärkein laskennallinen menetelmä perustuu 1900-luvun merkittävimpään teoreettiseen läpimurtoon: kvanttimekaniikkaan. Bohrin, Einsteinin, Heisenbergin ja Schrödingerin alunperin kehittämä, ontologis-epistemologisesti mullistava ja täsmällisyydessään hämmästyttävä teoria kuvaa todellisuuden mikroskooppisia ilmiöitä, joihin kemiakin pohjimmiltaan perustuu. Kvanttikemiassa erilaisia kemiallisia systeemejä ja reaktioita kuvataan tarkastelemalla elektronien kvanttimekaanista liikettä atomien ytimien ympärillä.

ALD:n kvanttikemiallinen tarkastelu on ollut tähän mennessä varsin niukkaa ja tutkimusalueella on paljon työsarkaa. Tässä työssä perehdytään tutkituimman systeemin, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ -prosessin eli trimetyylialumiini-vesi-prosessin, alkeispinta-reaktioihin.

Luku 2

Atomikerroskasvatus

Atomikerroskasvatus on menetelmä, jolla kasvatetaan halutulle substraatille ohut pintakalvo. Prosessi perustuu jaksotettuihin, peräkkäisiin kaasureagenssipulsseihin, joiden avulla ohutkalvo rakennetaan käytännössä atomikerros kerrallaan. Tuotetun kalvon rakenne ja paksuus ovat tarkasti määritellyt ja hyvin toistettavissa. ALD:tä sovelletaan muun muassa pienenälektronikkateollisuudessa, missä keskeinen ongelma on syntetisoida pintarakenteita, joiden paksuus on tarkasti kontrolloitu.¹

Tässä työssä on tutkittu laskennallisesti trimetyylialumiinin adsorptiota aluminalle sekä trimetyylialumiini-vesi- eli TMA/H₂O-prosessin oleellisimpien reaktioaskeleiden energetiikkaa. Ensin on syytä perehtyä yleisemmin ALD-menetelmän historiaan ja yleisiin piirteisiin. Tämän jälkeen esitellään kokeellisesti TMA/H₂O-prosessissa havaittuja reaktiomekanismeja sekä läpikäydään aiemmin kirjallisuudessa esitettyjä laskennallisia tutkimuksia prosessiin liittyen.

2.1 Historia

ALD-tekniikan katsotaan syntyneen Suntola *et al.*² toimesta noin 40 vuotta sitten. Menetelmän patentti toimitettiin Suomessa patenttitoimistoon marraskuussa 1974 ja menetelmä sai patentin Yhdysvalloissa 1977. Tällöin menetelmää kutsuttiin vielä ALE:ksi (atomic layer epitaxy). Myös neuvostoliittolaisen professori Aleskovskiin ryhmä esitti 1960-luvulla vastaavanlaisia menetelmiä ohutkalvon kasvattamiseksi. Nämä kaksi ryhmää toimivat ilmeisesti toisistaan tietämättä, mutta alkoivat jo 1970-luvun lopulla tehdä yhteistyötä.³

Alkuperäinen nimitys ALE vakiintui ajan mittaa ALD:ksi (muodostuvan ohutkalvon rakenne ei välttämättä ole yhdenmukainen substraatin rakenteen kanssa, mihin taas nimitys ”epitaxy” viittaa).^{1,3} Ensimmäinen tutkimusartikkeli mene-

telmästä julkaistiin 1980⁴. ALD alkoi herättää hitaasti kiinnostusta maailmal-
la. Ensimmäinen ALD-konferenssi pidettiin Suomessa 1984 ja ensimmäinen kan-
sainvälinen konferenssi – myös Suomessa – 1990. Erityisesti pienelektroniikan mie-
lenkiinto menetelmää kohtaan on saanut tutkimusjulkaisujen määrän nopeaan
nousuun 2000-luvulla.^{1,3}

Tähän mennessä menetelmällä on kyetty pinnoittamaan puhtaasta alkuaineesta
koostuvia kalvoja ainakin Ti-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, Mo-, Ru-, Pd-, Ta-, W-, Ir-
ja Pt-metalleista. Pääpaino tutkimuksessa on kuitenkin ollut erilaisissa oksidi-,
typpi- tai sulfidihdisteissä, erityisesti erilaisissa oksideissa. Metallioksidikalvoja on
onnistuttu valmistamaan sekä niin maa-alkali- kuin siirtymämetalleista (mukaan
lukien joitain lantanoideja) että myös 3-5 pääryhmien alkuaineista.³

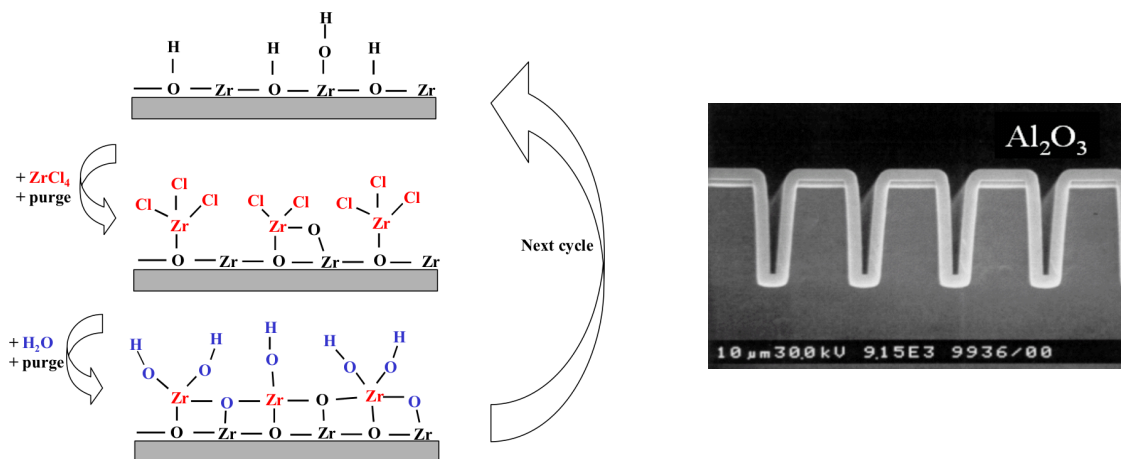
2.2 Prosessi

ALD:n ideana on pakottaa kahden reaktiivisen yhdisteen – esimerkiksi trimetyylia-
lumiinin ja veden – välinen voimakas reaktio tapahtumaan substraatin pinnalla.
Tätä varten reagenssit syötetään kaasufaasissa vuoronperään reaktorikammioon
ja kaasutila puhdistetaan joka pulssin välissä joko inertillä kaasulla tai vakuu-
milla. Reagenssit eli prekursorit adsorboituvat substraatille, jonka jälkeen toinen rea-
genssipulssi kiinnittyy adsorboituneisiin molekyyliin. Prosessin periaate, joka on
havainnollistettu kuvassa 2.1, voidaan pelkistää seuraavanlaisiin sykleihin¹:

1. ensimmäinen kaasumainen prekursoripulssi pumpataan reaktoriin
2. prekursori kiinnittyy kemisorptiolla substraatin pintaan
3. kaasutila puhdistetaan vakuumin tai inertin kaasun avulla
4. seuraava prekursori pumpataan reaktoriin
5. pintareaktio edellisen prekursorin funktionaalisen ryhmän kanssa
6. sivutuotteet ja prekursorijäämät poistetaan jälleen vakuumin tai inertin
kaasun avulla

Jotta ohutkalvon paksuus olisi kontrolloitavissa, käytetty reagenssi ei saa reagoida
itsensä kanssa. Adsorboituva reagenssipulssi saa peittää pulssin aikana vain yhden
yksittäiskerroksen pinnalle. Jotta reagenssi ei reagoisi itsensä kanssa tulee proses-
silämpötilan olla kohtalaisen alhainen. Käytännön operointilämpötilat vaihtelevat

paljon huoneenlämpötilasta 500 °C asti, kuitenkin suurin osa prosesseista toimii noin 300 °C lämpötilassa.¹



Kuva 2.1: Vasemmalla esimerkki yksittäisestä ALD-syklistä ZrO_2 -pinnoituksessa. Metallin lähteenä prosessissa käytetään ZrCl_4 :a ja hapen lähteenä H_2O ⁵. Oikeanpuoleinen kuva on ALD:llä tuotetusta Al_2O_3 -pinnoituksesta askelmaisen kappaleen pinnalla. ALD mahdollistaa tarkan ja toistettavan ohutkalvon tuottamisen monimutkaistenkin kappaleiden pinnalle.^{6,7}

ALD-laite koostuu periaatteessa vain vakuumisäiliöstä ja kahden eri prekursorin ja inertin kaasun syötöistä. Koska menetelmällä kasvatetaan pääasiassa erilaisia metalliyhdistepintoja kuten erilaisia metallioksiedeja, toisena prekursorina toimii yleensä jokin metalliyhdiste. Metalliprekursorit voidaan käytännössä jakaa viiteen eri luokkaan¹

1. Alkuaineet (ainoastaan Zn ja Cd)
2. Halidit
3. Happi-koordinoituneet prekursorit (alkoksidit ja β -diketonaatit)
4. Organometallit (alkyyli- ja syklopentadienyylit)
5. Typpi-koordinoituneet prekursorit (alkyyliamidit, asetaaliamidit)

Epämetalliprekursorit ovat pääasiassa hydridejä. Vaatimuksena hyvälle prekursorille on sekä terminen stabiilisuus, jotta prekursori ei hajoa ja kontaminoi kasvavaa kalvoa että korkea höyrynpaine. On myös tärkeää, että kaasu- ja kiinteän faasin

välinen reaktio on riittävän voimakas ja nopea, jotta pintareaktio olisi itse itseään rajoittava, ja että pinta tyydyttyisi reaktanteista riittävässä ajassa (mielellään alle 1 s), jotta prosessilla olisi käyttöarvoa.^{1,3,8}

Elinehtona ALD-prosessille on, että reagenssien adsorptio substraatille on itseään rajoittavaa. Toisin sanoen reagenssin peittoaste ei saa olla yli yhden (prekursorit eivät saa reagoida keskenään), mutta adsorboituneet molekyylit eivät saa myöskään poistua puhdistusvaiheen aikana. Adsorption rajoittaessa itseään pintaan muodostuu kerrallaan yhden yksittäiskerroksen (monolayer) paksuinen reagenssikalvo. Näin on mahdollista kasvattaa yhdenmukainen ohutkalvo suurellekin pinta-alalle ja saada koostumukseltaan tasainen, hyvin määritelty ja toistettavissa oleva pintakalvo.⁵ Jotta prekursorit eivät desorptoidu pinnalta siihen sitouduttuaan esimerkiksi puhdistusvaiheen aikana osapaineen tippuessa, on adsorption oltava irreversiibeliä.

Yksinkertaisessa adsorptioprosessissa pinnan peittoasteen Q muutos riippuu adsorptionopeudesta r_a ja desorptionopeudesta r_d :

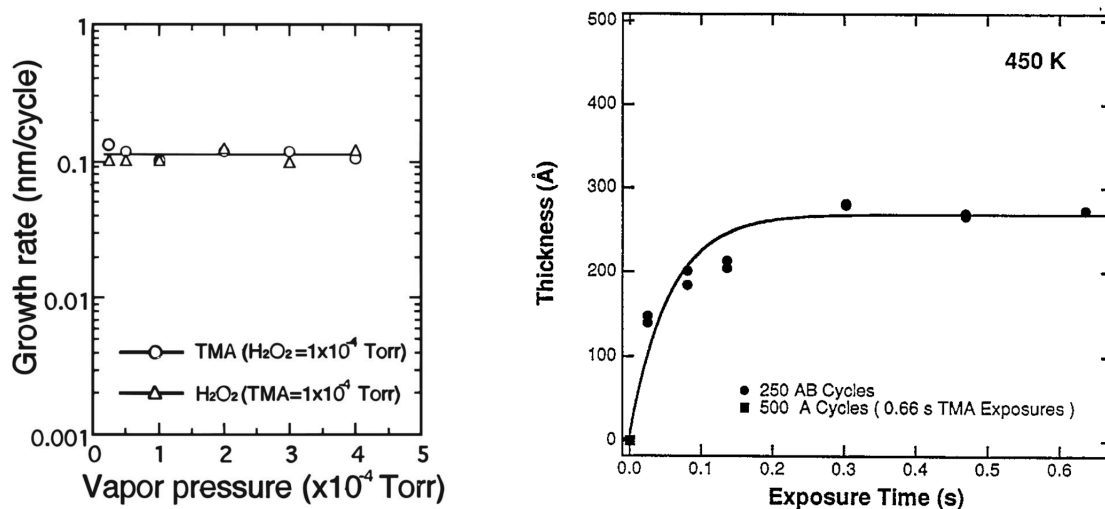
$$\frac{dQ}{dt} = r_a - r_d = k_a p_A (1 - Q) - k_d Q \quad (2.1)$$

missä k_a on adsorption ja k_d desorption reaktionopeusvakio ja p_A adsorbantin A osapaine. Pinnan saturoiduttua saavutetaan tasapaino, jossa peittoaste ei enää muutu $dQ/dt = 0$ ja peittoastetta kuvaa Langmuirin isotermi:

$$Q^{tp} = \frac{k_a p_A}{k_a p_A + k_d}$$

Adsorption ollessa irreversiibeliä, $k_d \ll k_a$ jolloin $Q^{tp} \rightarrow 1$ ja peittoaste lähestyy tasapainotilaa eksponentiaalisesti: $Q(t) = 1 - e^{-k_a p_A t}$. Irreversiibelin adsorption tapauksessa adsorption peittoaste ei riipu lainkaan käytetystä paineesta, mutta peitonopeus riippuu altistusajasta ja osapaineesta. Tämä voidaan havaita ALD-prosesseissa varsin selkeästi (kuva 2.2).

Jotta adsorptio voisi olla irreversiibeliä, on sen oltava luonteeltaan kemisorptiota, joten prosessilämpötilan on oltava riittävän suuri kemiallisen reaktion tapahtumiseksi. Lämpötilan on oltava kuitenkin tarpeeksi alhainen, jotta prekursorit eivät reagoi keskenään tai esimerkiksi hajoa termisesti pinnalla. Nämä kaksi ehtoa käytännössä asettavat ala- ja ylärajat prosessilämpötilalle. Sopivaa lämpötilaväliä, jossa ohutkalvon kasvu on tasaista, kutsutaan ALD:n lämpötilaikkunaksi.



Kuva 2.2: Vasemmassa kuvaajassa näkyy TMA/H₂O₂-prosessin kasvunopeuden riippumattomuus reagenssipulssien kaasunpaineesta. Adsorboituneen alumiinin määrä eli muodostuvan ohutkalvon paksuus ei muutu TMA:n tai H₂O₂:n painetta kasvatettaessa.⁹ Oikeanpuoleisessa kuvaajassa näkyy Al₂O₃-kerroksen paksuus Si(100)-pinnalla prekursoripulssin altistusajan funktiona lämpötilassa 450 K. Pintareaktio säätelee prosessin etenemistä eikä pinnan pidempi altistus reagensseille kasvata ohutkalvon paksuutta. Kuvan yksittäinen mittapiste osoittaa prekursoreiden inertin luonteen: ilman vuorottelua (neliö) ja happilähdettä ei pinnalle muodostu ohutkalvoa.¹⁰

Vaikka prosessi kykenee tuottamaan erittäin tarkasti määriteltävän ohutkalvon, on menetelmällä kuitenkin paljon heikkouksia teollisesta näkökulmasta. Rajoittavin puute on ohutkalvon hidas kasvunopeus. Prosessin hitauden vuoksi se ei kykene syrjäyttämään nopeampia mutta epätarkempia kaasupäällystysmenetelmiä. Teollisuudessa on kuitenkin tärkeitä sovelluksia, kuten esimerkiksi CMOS-puolijohteiden (complementary metal oxide semiconductor) pinnoitus, joissa puolijohteen pinnalle halutaan saada ohut eristekerros. Koska haluttu ohutkalvo on erittäin ohut, ei kasvunopeus ole ongelma: tärkeää on saada mahdollisimman ohut ja eristävä kalvo.⁵

Muita prosessin puutteita ovat rajallinen pinnoitteiden määrä sekä ohutkalvoon jäävät epäpuhtaudet. Kaikkia haluttuja alkuaineita/yhdisteitä ei ole onnistuttu pinnoittamaan tai pinnoitus on todella hidasta: prekursorit ovatkin yksi tärkeä tutkimusalue ALD:n tutkimuskentällä. Prosessin kemiallisen luonteen vuoksi pinnoituksesta saattaa jäädä epäpuhtauksia kalvoon lähtöaineiden tai tuotteiden muodossa. Tämä riippuu kuitenkin käytetyistä reaktanteista. Heikkouksistaan johtuen ALD:tä käytetään pääasiassa silloin, kun muut menetelmät eivät toimi. ALD:n teollis-kaupallisia sovelluskohteita ovat muiden muassa pienenälektronikka, ohutkalvoelektroluminesenssinäytöt (thin film electroluminescence, TFEL), erilaiset pinnoitteet ja optiikka.^{3,5}

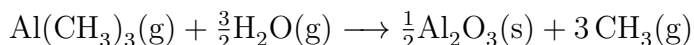
2.3 TMA/H₂O-prosessi

Parhaiten tunnettu ALD-prosessi lienee trimetyylialumiini–vesi-prosessi, jota voidaan pitää jossain määrin ”ideaalisena” esimerkkitapauksena. Prosessissa kasvatetaan metallioksidihutkalvoa, jonka tuottamiseen ALD:tä pääasiassa käytetään. Myös trimetyylialumiini, Al(CH₃)₃, ja vesi ovat käytetyimmät alumiinin ja hapen lähteet. Lisäksi Al(CH₃)₃ on erittäin reaktiivinen, adsorptio on itseään rajoittava ja reaktiossa syntyvä sivutuote (metaani) on hyvin inertti.³

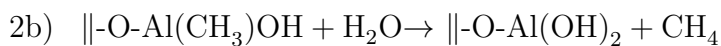
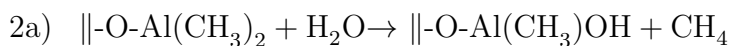
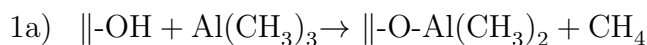
2.3.1 Reaktiomekanismi

ALD-kirjallisuudessa prekursorien adsorptioreitit on esitetty jaettavaksi kolmeen pääryhmään³: ligandinvaihtoreaktio sekä dissosiatiivinen tai assosiatiivinen adsorptio. Kaikki mekanismit ovat luonteeltaan kemisorptiota. Ligandinvaihtoreaktiossa prekursori reagoi pinnalla olevan aktiivisen kohdan kanssa adsorboituen pintaan ja luovuttaen yhden ligandeistaan, joka poistuu kaasumaisena yhdisteenä. Dissosiatiivisessa adsorptiossa prekursori dissosioituu adsorboituessa pinnalle. Assosiatiivisessa adsorptiossa prekursori adsorboituu kokonaisena pinnan aktiiviseen kohtaan. Esimerkkireaktiot eri mekanismeista ovat kuvassa 2.3.

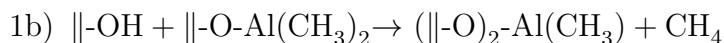
TMA/H₂O-prosessin reaktioyhtälö on

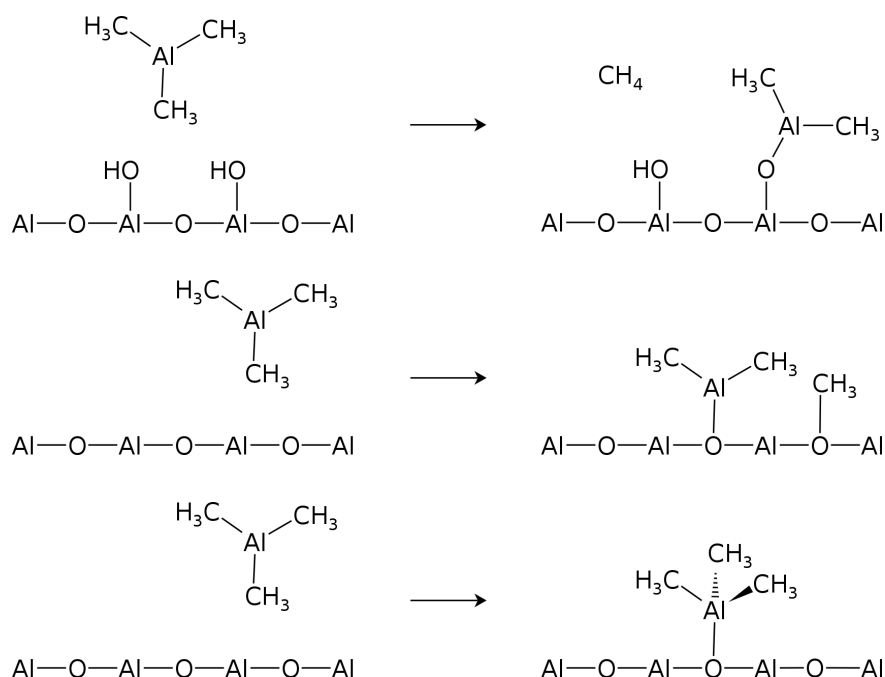


Prosessin kirjoitetaan monesti tapahtuvan kahdessa osareaktiossa^{3,11}

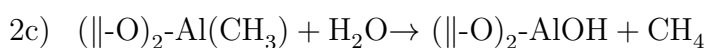
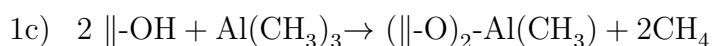


Edellä esitettyjen askeleiden lisäksi TMA:n on ehdotettu reagoivan myös kahden hydroksidirymän kanssa^{3,12}

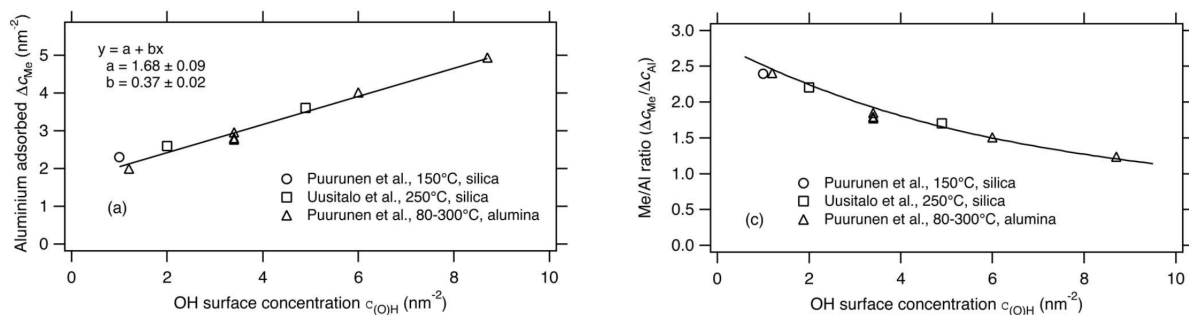




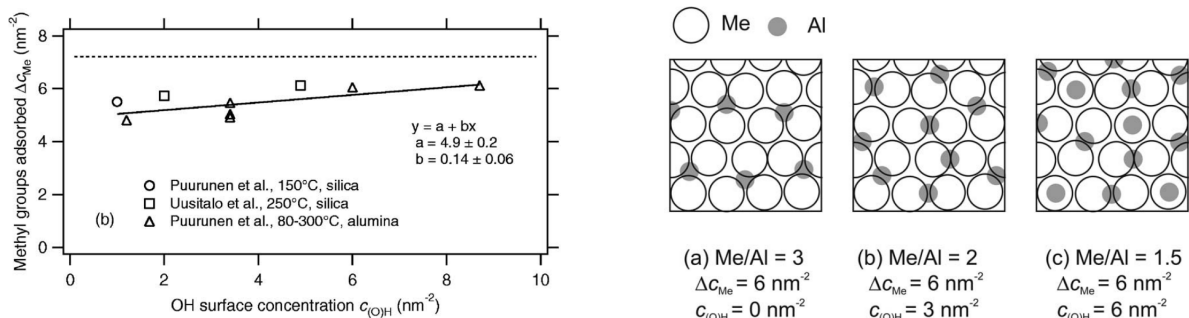
Kuva 2.3: Erilaisia ALD:ssä todennettuja adsorptiomekanismeja³: (ylhäältä alaspäin) ligandinvaihtoreaktio sekä dissosiativinen ja assosiativinen adsorptio. Esimerkkinä käytetty trimetyylialumiinin adsorptiota aluminalle. Ligandinvaihtoreaktiossa adsorbantti reagoi pinnalla olevan aktiivisen ryhmän kanssa ja ligandi irtaoo kaasufaasiin. Adsorptioreaktioissa ei ligandin vapautumista tapahdu. Trimetyylialumiinin on todettu adsorboituvan ligandinvaihtomekanismilla metaania vapauttaen. Tämän jälkeen adsorptio jatkuu dissosiaatiolla, kunnes pinta on saturoitunut metyyliiryhmistä.



Trimetyylialumiinin adsorption on todettu jatkuvan kunnes kaikki pinnan hydroksidiryhmät ovat reagoineet (kuva 2.4). Ligandinvaihtoreaktio hydroksidiryhmän kanssa voidaan todeta vapautuvana metaanina. Pinnan hydroksidiryhmien loputtua TMA jatkaa dissosiativista adsorptiota, kunnes pinta on täyttynyt metyyliiryhmistä (kuva 2.5). Adsorptio päättyy pinnan saturoituessa metyyliiryhmistä: saturoituneen pinnan metyylikonsentraatio on jotakuinkin hydroksidipitoisuudesta riippumaton vakio, mikä osoittaa adsorption loppuvan metyyliiryhmien väliseen steriseen vuorovaikutukseen eikä aktiivisten adsorptiopaikkojen loppumiseen.



Kuva 2.4: Pinnalle adsorboituneen alumiinin määrä kasvaa lineaarisesti pinnalla olevien hydroksidi-ryhmien pintakonsentraation kasvaessa. Kulmakertoimesta saatava suhdeluku (1:3) näyttää selvästi, että uuden alumiinin sitomiseen pinnalle tarvitaan kolme hydroksidiryhmää. Metyyli-ryhmien määrä suhteessa pinnalle adsorboituneen alumiinin kanssa laskee hydroksidiryhmien määrän lisääntyessä, kun metyyli reagoi metaaniksi.^{3,13,14}



Kuva 2.5: Vasemman puoleisessa kuvaajassa näkyy metyylikonsentraatio eri hydroksidikonsentraatioilla. Metyylikonsentraatio on jotakuinkin vakio, mistä voidaan päätellä adsorptio loppuvan metyyli-ryhmien väliseen steeriseen vuorovaikutukseen, eikä vapaitten adsorptiopaikkojen ehtymiseen. Hydroksidiryhmien kuluttua loppuun TMA jatkaa adsorptiota dissosiaatiolla. Oikealla puolella hahmoteltu saturoitunut pinta eri hydroksidikonsentraatioilla. Korkeammilla hydroksidipitoisuuksilla TMA jatkaa ligandinvaihtoreaktioita hydroksidiryhmien kanssa pidemmälle kuin alhaisemmillä pitoisuuksilla.^{3,13,14}

Soto ja Tysoe¹¹ ovat todenneet adsorption noudattavan ensimmäisen kertaluvun kinetiikkaa, toisin sanoen pinnan peittoasteen muutoksen olevan muotoa $dQ/dt = k_a p_A (1 - Q)$. Tällöin adsorptio noudattaisi pääasiassa mekanismia 1a. Mekanismi 1b/1c vaatisi toisen kertaluvun $k_a p_A (1 - Q)^2$ -termin. Dimetyyli-alumiinin täytyy kuitenkin jatkaa ligandinvaihtoreaktioita pinnalla, koska CH₃:Al-suhde laskee korkeammilla hydroksidipitoisuuksilla.³

ALD-prosessissa kasvatettavalle ohutkalvolle on esitetty kirjallisuudessa muutamia kasvumalleja^{13,15,16}. Malleissa reaktiokinetiikka on huomioitu kuitenkin hyvin efektiivellä tasolla. Puurusen esittämä malli¹⁵ perustuu kasvun massatasee-

seen ja huomioi reaktantin koon ja reaktiomekanismin. Malli ennustaa ohutkalvon kasvunopeuden mikäli reaktanttien steerinen vuorovaikutus rajoittaa adsorptiota. Alam ja Green esittivät oman kineettisen mallinsa¹⁶, jossa he käsittelivät HfO₂-ohutkalvon kasvua. Malli ei kuitenkaan rajoitu ainoastaan HfO₂-prosesiin. Ohutkalvon kasvun esitettiin riippuvan kahdesta differentiaaliyhtälöstä, joista toinen kuvaa HfO₂-ohutkalvon ja toinen uusien hydroksidiryhmien muodostumista syklissä. He totesivat koko prosessin olevan kuvattavissa näillä yhtälöillä.

2.3.2 ALD:n laskennallinen tutkimus

Siodmiak *et al.*¹⁷ esittivät luultavasti ensimmäisen oksidi-ohutkalvon mekanismia käsittelevän laskennallisen julkaisun, jossa tutkittiin Ta₂O₅-kalvon muodostumista kahden molekyylin (TaCl₅ ja H₂O) välisenä reaktiona. Erityisesti 2000-luvun alussa laskennallinen tutkimus keskittyi Al₂O₃-ohutkalvojen tutkimiseen, mutta myöhemmät ja perusteellisemmat laskennalliset tutkimukset on julkaistu HfO₂-ohutkalvoista^{18–20}. Tämän lisäksi kiinnostuksen kohteena ovat olleet muun muassa ZrO₂-, TiO₂- ja Cu-ohutkalvot. Vanhat laskennalliset mallit koostuvat pääasiassa niin kutsutuista klusterimalleista, joissa pintaa kuvaa pinnan reaktiivinen ryhmä ja sen välitön ympäristö. Klusterimallilla on selviä heikkouksia: muutamista atomeista koostuva klusterimalli ei kykene huomioimaan pinnalla esiintyviä jännitteitä vaan on yleisesti ottaen rakenteeltaan liian joustava. Tämän lisäksi todellisella pinnalla on oma elektroninen vyöarakenteensa, jota ei-jaksollinen klusterimalli ei kykene toistamaan.²¹

Laskennallisesti TMA/H₂O-prosessia on tutkittu melko vähän²¹. Suurin osa laskennallisista julkaisuista käsittelee Al₂O₃-ohutkalvon kasvattamisen alkuaskeleita SiO₂- ja Si₃N₄-pinnoilla^{22–25}, mutta muutama julkaisu käsittelee kasvua myös Al₂O₃-pinnalla^{26–28}. Laskennalliset mallit koostuvat pääosin klusterimalleista ja osa laskuista on tehty tueksi kokeellisiin artikkeleihin.

Muutamia jaksolliseen pintamalliin perustuvia laskuja on kuitenkin tehty^{27,28}. Pintalaskuissa pintaa kuvaa ohut bulkkirakenteesta lohkaistu metalli- tai metallioksidikaistale. Kaistaleita monistetaan tämän jälkeen xy-suunnassa asettamalla käytetyille alkeiskopille jaksolliset reunaehdot. Pinnan yllä olevaa kaasufaasia kuvataan tyhjiöllä z-suunnassa. Tyhjiön suuruus pinnan päällä on yleensä noin 10 Å. Tämän jälkeen pinnan annetaan yleensä rentoutua, jonka jälkeen osa pintakaistaleen atomeista lukitaan paikoilleen kuvaamaan bulkkifaasin rakennetta. Pintamalli on hyvin ideaalinen kuva todellisesta pinnasta ja monesti suoritetaan erillisiä laskelmia, joissa tarkastellaan reaktioita muun muassa pinnan askelmilla.

Laskennallisessa työssä käytetty malli on aina hyvin pelkistetty kuva todellisesta prosessista. Laskuissa tarkastellut reaktiot kuvaavat prosessin alkuaskeleita, koska

adsorbanttien peittoaste on hyvin alhainen verrattuna saturoituneeseen pintaan. Mahdollisten naapuriadsorbanttien keskinäinen vuorovaikutus jätetään huomiotta. Samoin peräkkäisiä reagenssipulsseja kuvataan pääasiassa vain yhdellä tai kahdella molekyylillä. Poikkeuksiakin on, esimerkiksi Mukhopadhyay *et al.*¹⁹ tarkastelivat $\text{HfCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ -prosessin vesipulssia käyttämällä molekyylidynaamista simulaatiota vesipulssista. Kloridi-ligandin voitiin havaita irtoavan todella lyhyen simulaation (<10 ps) aikana, joten ligandinvaihtoreaktion aktivaatioenergian täytyi olla hyvin pieni. Kuitenkin yksittäisiä vesimolekyylejä tarkisteltaessa aktivaatioenergia oli kohtalaisen suuri. Solvataatio tuskin on yhtä merkittävässä asemassa TMA/ H_2O -prosessissa, koska irtoava ligandi on pooliton CH_4 eikä HCl .

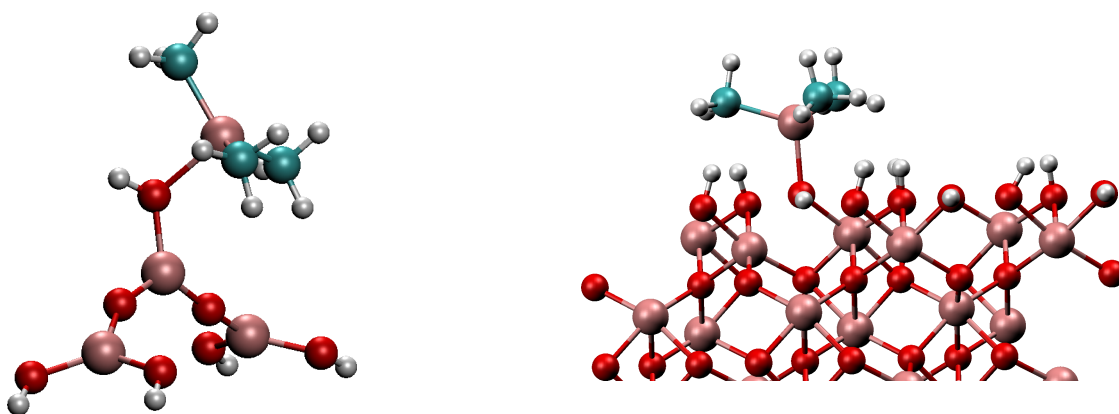
Widjaja & Musgrave

Widjajan ja Musgraven tutkimus²⁶ on ensimmäinen TMA/ H_2O -prosessia käsittelevä laskennallinen julkaisu. Artikkelissa käsiteltiin TMA:n adsorptiota pintaa kuvaavaan pieneen klusteriin, yhden metyyliiryhmän ligandinvaihtoreaktiota pinnan hydroksidiryhmän kanssa sekä kahta peräkkäistä ligandinvaihtoreaktiota veden kanssa. Laskut suoritettiin kahdella klusterilla, joista suurempi oli $\text{Al}[\text{OAl}(\text{OH})_2]_2\text{--OH}$ -klusteri (kuva 2.6).

Klusteri–TMA-sidosenergiaksi eli adsorptioenergiaksi Widjaja ja Musgrave määrittivät $-0,61$ eV. Trimetyyli-alumiinin ja hydroksidiryhmän välisen ligandinvaihtoreaktion aktivaatioenergiaksi he määrittivät $0,52$ eV ja reaktioenergiaksi $-1,09$ eV. Tämän jälkeen he tutkivat pinnalla olevan dimetyyli-alumiinin jatkoreaktioita veden kanssa, toisin sanoen mekanismeja 2a ja 2b. Veden adsorptioenergia reaktiossa 2a (2b) oli $-0,57$ eV ($-0,74$ eV) ja aktivaatio- ja reaktioenergiat $0,70$ eV ($0,91$ eV) sekä $-0,91$ eV ($-0,56$ eV). Tulokset ovat yhdenmukaisia kokeellisten tulosten kanssa, joista voidaan todeta dimetyyli-alumiinin toisen metyyliiryhmän irtoavan helpommin kuin toisen¹¹.

Elliott & Greer & Pinto

Jaksollista pintamallia ovat laskuissaan käyttäneet Elliott ja Pinto²⁸ sekä Elliott ja Greer²⁷. Pinnan he rakensivat (0001) Al_2O_3 -pinnasta käyttämällä 2×2 -alkeiskoppia, jossa on toistasataa atomia. Koska hydroksidiryhmät ovat keskeisessä asemassa TMA:n adsorptiossa, he korvasivat ylimmän Al_2O_3 -kerroksen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kerroksella, jolloin pinta peittyi hydroksidiryhmistä (kuva 2.6). Kyseinen systeemi vastaa hydroksidi-konsentraatioltaan noin $25 \mu\text{mol m}^{-2}$ pintaa. Todellisuudessa pinnalla on noin 40% vähemmän hydroksidiryhmiä.



Kuva 2.6: Vasemmalla Widjajan ja Musgraven käyttämä $\text{Al}[\text{OAl}(\text{OH})_2]_2\text{-OH}$ -klusteri, jonka funktionaaliseen ryhmään on kiinnittynyt trimetyylialumiini. alu₁ Oikealla Elliottin ja Greerin esittämä pintamalli, jossa ylin Al_2O_3 -kerros on korvattu $\text{Al}(\text{OH})_3$ -kerroksella hydroksidiryhmien luomiseksi.²⁷ Molemmat laskut toistettiin tässä työssä ja kuvat on otettu tässä työssä suorite-
tuista laskuista.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ - eli gibbsiittipinta on hyvin tasainen ja siinä esiintyy kahdenlaisia hydroksidiryhmiä: toisissa vedyt ovat vertikaalisesti ja toisissa horisontaalisesti suuntautuneet. Horisontaalisilla hydroksidiryhmillä hapen vapaat elektroniparit tekevät ryhmistä hyvin nukleofilisen. Siten ne ovat erinomaisia adsorptiopaikkoja TMA:lle, joka on kolmannen ryhmän organoyhdisteenä Lewis-happo. Elliott tote-
tesi gibbsiittipinnan koostumuksen olevan kokeilluista konfiguraatioista stabiilein, joskin hän jätti entropian huomioimatta laskuissaan.^{29,30}

Elliott ja Greer ilmoittivat adsorptioenergiaksi trimetyylialumiinille -0,7 eV ja ensimmäisen metyyliryhmän dissosiaatiolle -1,2 eV. He eivät kommentoineet tarkemmin reaktiomekanismia tai aktivaatioenergiaa. Elliott ja Pinto sen sijaan ilmoittivat aiemmin julkaistussa tutkimuksessaan dissosiaation aktivaatioenergiaksi 0,9 eV. Adsorptio- ja reaktioenergia olivat uudemmasta artikkelista poiketen -0,9 eV ja -1,9 eV.

Nämä kaksi artikkelia poikkesivat paitsi toisistaan myös merkittävästi Widjajan ja Musgraven kaksi vuotta aiemmin julkaistuista klusterilaskuista. Elliottin *et al.* esittämä gibbsiittipintamalli ei kuitenkaan ole hyvä lähtökohta prosessin kuvaamiseen, koska on osoitettu³¹, että aluminan pinta ei todennäköisesti koostu gibbsiitistä vaan adsorboituneesta vedestä. Sekä Widjajan ja Musgraven että Elliottin tulokset toistettiin tässä työssä vertailua varten. Tuloksista ja menetelmistä tarkemmin luvussa 4.

Luku 3

Kvanttikemia

"How I need a drink, alcoholic of course, after the heavy lectures involving quantum mechanics."

- Sir James Hopwood Jeans

Kvanttimekaniikka on 1900-luvun alkupuolella syntynyt fysiikan osa-alue, jossa klassinen fysiikka yleistetään huomioimaan atomitason kokeelliset tosiasiat kuten materiaalilla ilmenevä aaltomainen käytös sekä energiatasojen diskretoituminen eli energian kvanttittuminen. Kvanttimekaniikan aaltoformalismissa eli niin kutsutussa paikkaesityksessä pyritään ratkaisemaan Schrödingerin yhtälöstä systeemiä kuvaava aaltofunktio, joka kertoo kaiken systeemistä tiedettävän tiedon. Kvanttimekaniikassa aika ja avaruus ovat absoluuttisia, mutta joitakin relativistisen kvanttifysiikan tuloksia sisällytetään teoriaan efektiivisesti kuten esimerkiksi hiukkasten spin.

Kemialliset ongelmat voidaan aina lopulta palauttaa elektronien liikkeeseen molekyyliissä ja niiden välillä. Tämän takia kvanttikemia on tärkeä menetelmä reaktioiden tarkasteluun. Ratkaisemalla systeemin aaltofunktio voidaan määrittää siitä halutut ominaisuudet ja verrata esimerkiksi erilaisten mahdollisten reaktiopolkujen energetiikkaa toisiinsa reaktiomekanismin määrittämiseksi. Kvanttimekaniikka on erittäin tarkka teoria ja laskennallisesti on mahdollista tuottaa paitsi kvalitatiivista myös kvantitatiivista tietoa. Tässä onnistuminen on kuitenkin hyvin riippuvainen tehdyistä approksimaatioista ja sovelletusta teoriasta.

Tässä työssä on sovellettu niin kutsuttua tiheysfunktionaaliteoriaa, jossa eksplisiittisen aaltofunktion ratkaisemisen sijaan pyritään systeemin kokonaisenergia sekä muut ominaisuudet ratkaisemaan suoraan elektronitiheydestä käsin. Tiheysfunk-

tionaaliteoria perustuu kuitenkin pohjimmiltaan myös aaltofunktion ratkaisemiseen, joten teorian läpikäynti aloitetaan Hartree–Fock-teoriasta.

3.1 Yleistä

Kemiallisen systeemin käyttäytyminen voidaan ymmärtää tarkastelemalla elektronien käyttäytymistä systeemissä. Ei-relativistisen fermionisysteemin dynamiikkaa voidaan kuvata postuloimalla ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{x}, t) + V(\vec{x}, t) \Psi(\vec{x}, t) \quad (3.1)$$

missä yhtälön ratkaisu $\Psi(\vec{x}, t)$ on niin kutsuttu Schrödingerin aaltofunktio ja ∇^2 on Laplace-operaattori, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Oikean puolen ensimmäinen termi huomioi systeemin kineettisen energian ja toinen termi potentiaalienergian. Bornin tulkinnan mukaan aaltofunktion neliö $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ on kuvattavan hiukkasen paikan todennäköisyystiheysfunktio. Toisin sanoen todennäköisyys löytää hiukkasen jostain tilavuusalkiosta Ω on $\int_{\Omega} |\Psi|^2 dx$.

Aaltofunktio sisältää kaiken systeemistä tiedettävissä olevan tiedon ja käyttämällä aaltofunktiota tiheysfunktiona on mahdollista laskea mikä tahansa haluttu suure systeemistä. Havaintosuure lasketaan suuretta vastaavan operaattorin odotusarvona. Esimerkiksi systeemin kokonaisenergia on Hamiltonin operaattorin eli kokonaisenergiaoperaattorin odotusarvo:

$$\langle E \rangle = \int_{\mathbb{R}} \Psi^* \hat{H} \Psi dx = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.2)$$

missä Ψ^* on aaltofunktion kompleksikonjugaatti. Kvanttimekaniikassa havaintosuuretta eli observaabelia kuvaavat operaattorit ovat *hermiittisiä*:

$$\langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}} \Psi^* \hat{Q} \Psi dx = \int_{\mathbb{R}} \hat{Q} \Psi^* \Psi dx = \langle \hat{Q} \Psi | \Psi \rangle \quad (3.3)$$

missä \hat{Q} on jokin hermiittinen operaattori. Erityistä hermiittisissä operaattoreissa on, että niiden ominaisarvot ovat aina reaalisia. Ylläolevissa yhtälöissä on käytetty niin kutsuttua Diracin notaatiota, jossa aaltofunktiota merkitään vektorin tapaan erityisellä braket-merkinnällä. Braket-merkinällä N-ulotteinen vektori kirjoitetaan

$$|a\rangle = \vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

missä $|a\rangle$ luetaan 'ket'. Vastaavasti $\langle a|$ luetaan 'bra' ja sillä tarkoitetaan vektorin transpoosin kompleksikonjugaattia eli adjungaattia $\langle a| = (a_1^* \ a_2^* \ \cdots \ a_N^*)$. Notatio mahdollistaa suppeamman esityksen. Funktio voidaan samaistaa ääretönulotteiseen vektoriin, jossa jokainen x -akselin piste vastaa vektorin komponenttia. Tällöin kahden funktion sisätulo kirjoitetaan

$$\langle f | g \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)^* \cdot g(x) dx \quad (3.5)$$

Schrödingerin yhtälön (3.1) lopullinen ratkaisu riippuu pitkälti potentiaalista $V(\vec{x}, t)$, jonka määräävät systeemissä vallitsevat vuorovaikutukset. Jos kuitenkin potentiaali on ajan suhteen vakio, voidaan yhtälö (3.1) ratkaista separoituvalla yrittelyllä, so. $\Psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x})\Phi(t)$. Ratkaisua kutsutaan ajasta riippumattomaksi Schrödingerin yhtälöksi ja sen ratkaisut $\psi_n(\vec{x})$ muodostavat ominaisfunktioiden joukon:

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 \psi_n(\vec{x}) + V(\vec{x})\psi_n(\vec{x}) = E_n \psi_n(\vec{x}) \quad (3.6)$$

missä $\psi_n(\vec{x})$ on eräs ominaisarvoyhtälön ratkaisu ja E_n sitä vastaava ominaisarvo. Eri ominaisfunktio ψ_n ovat ortonormaaleja, so. $\int \psi_n \psi_m dx = \delta_{nm}$. Toisin sanoen systeemin ollessa tilassa n , todennäköisyys systeemille olla samaan aikaan tilassa m on nolla.

Jotta aaltofunktio $\Psi(\vec{x})$ voisi kuvata fysikaalista systeemiä, tulee sen toteuttaa erinäisiä reunaehtoja. Ensinnäkin sen on oltava paikan suhteen kahdesti ja (ajastariippuvassa tapauksessa) ajan suhteen yhdesti derivoituva. Toiseksi, todennäköisyystulkinnan vuoksi, on aaltofunktion oltava neliöityvästi integroitava (normalisoituva), so.

$$\int_{\mathbb{R}^n} |\Psi(x)|^2 dx < +\infty, \quad \text{toisin sanoen} \quad \Psi \in L^2(\mathbb{R}^n)$$

Tämä takaa, että aaltofunktio voidaan normittaa: $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Yleisesti ottaen aaltofunktion tulee siis kuulua Hilbertin avaruuteen. Kolmanneksi, fermionisysteemin aaltofunktion on oltava *anti-symmetrinen*:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) \quad (3.7)$$

Aaltofunktion antisymmetrisyys on seurausta elektronin spinistä ja tämä kvanttikenttäteoriasta saatava ehto tunnetaan Paulin kieltoasääntönä.

Schrödingerin yhtälö voidaan ratkaista analyttisesti yksinkertaisille systeemeille, joista merkittävimmät esimerkit ovat harmoninen värähtelijä ja vetyatomi. Monimutkaisemmissa ja kemian kannalta mielenkiintoisemmissa systeemeissä on kuitenkin aina enemmän kuin yksi elektroni ja yksi ydin. Tämä johtaa kuitenkin

yhtälöihin, jotka eivät ole ratkaistavissa analyyttisesti, koska elektronit vuorovaikuttavat keskenään. Tällöin yhden elektronin liike on korreloitunut muiden liikkeen kanssa. Likimääräisen ratkaisun löytämiseksi on käytettävä niin kutsuttua itseytyvän kentän menetelmää (self-consistent field, SCF), missä sopivilla yritefunktioilla voidaan Schrödingerin yhtälön ratkaisua lähestyä iteratiivisella prosessilla.

3.2 Variaatioperiaate ja kantafunktiot

Systeemin, jossa on N elektronia ja M ydintä, aaltofunktio on $3N+3M$ -ulotteinen. Käytännön laskuja varten systeemiä on syytä yksinkertaistaa mahdollisimman paljon. Yksi perusoletus on niin kutsuttu adiabaattinen eli Born–Oppenheimer-approksimaatio, jossa elektroni–ydin-korrelaatio jätetään huomiotta. Oletus on erittäin hyvin perusteltu, sillä jo vety-ydin on yli 1800 kertaa elektronia massiivisempi eikä ydinten liike siten merkittävästi riipu elektronien liikkeestä vaan elektronit asettuvat nopeasti alimmalle energiatilalleen atomydinten ympärille. Approksimaatio toteutetaan separoituvalla yritefunktioilla:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \Psi_{elektroni}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}) \Psi_{ydin}(\vec{R}) \quad (3.8)$$

missä \vec{R} sisältää systeemin ydinten paikat. Elektronien ja ydinten aaltofunktiot kirjoitetaan siis erillisinä, mutta ydinten koordinaatit toimivat parametreina elektroniaaltofunktion potentiaalia varten. Ytimiä ei niiden suuren massan vuoksi yleensä käsitellä kvanttimekaanisina kappaleina (poislukien vety joissain tapauksissa). Kvanttikemiassa keskitytään tämän elektronisen systeemin aaltofunktion ratkaisemiseen, joten erillinen ”*elektroni*”-alaviite jätetään pois. Adiabaattisessa approksimaatiossa elektronien oletetaan siis asettuvan perustilalleen ytimien asettamassa potentiaalissa, joten tavoitteena on ratkaista monielektronisysteemin perustila. Born–Oppenheimer-approksimaationkin jälkeen ongelmana ovat elektronien väliset vuorovaikutukset, jotka tekevät analyyttisestä ratkaisusta mahdottoman. Elektronien väliset vuorovaikutukset huomioidaan Hamiltonissa operaattorissa \hat{g} :

$$\begin{aligned}
\hat{H}\Psi_i(\vec{x}) &= E_i\Psi_i(\vec{x}) \\
\hat{H} &= \hat{h} + \hat{g} + h_{nuc} \\
\hat{h} &= \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla^2(r_i) - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|r_i - r_A|} \right) \\
\hat{g} &= \sum_i^n \sum_{j<i} \frac{1}{|r_i - r_j|}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Yllä \hat{h} on niin kutsuttu yksielektronioperaattori ja h_{nuc} on ytimien välinen repulsio. Monielektronisysteemin aaltofunktion muotoa ei yleisesti tunneta. Yksi kvanttimekaniikan keskeisimmistä postulaateista kuitenkin on³², että hermiittisen operaattorin ominaisfunktiot muodostavat täydellisen joukon, mikä mahdollistaa Schrödingerin yhtälön rakentamisen alkeisfunktioiden avulla.

Lineaarisesti riippumattoman funktiojoukon $\{\phi_n(x)\}$ sanotaan muodostavan täydellisen joukon (a complete set of functions), jos mikä tahansa funktio $f(x)$ voidaan kirjoittaa joukon lineaarikombinaationa:

$$f(x) = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i(x) \quad c_i \in \mathbb{R} \tag{3.10}$$

Täten soveltuvia alkeisfunktioita yritefunktioiksi ovat juurikin yksinkertaisten mallisysteemien ratkaisusta saatavat funktiot. Kirjoitetaan esimerkiksi yritefunktio $\tilde{\Psi}$ sopivien yksielektroniaaltofunktioiden $\{\Psi_j\}$ lineaarikombinaationa: $\tilde{\Psi} = \sum_{j=1}^{\infty} c_j \Psi_j$. Yritefunktion avulla kirjoitettu kokonaisenergian odotusarvo on

$$\begin{aligned}
\tilde{E} &= \frac{\int \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi}}{\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi}} \\
&= \frac{\sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2 E_j}{\sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2}
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Yllä on käytetty ehtoa, että $\hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j$. Jos verrataan yritefunktion odotusarvoa ja todellista perustilan energiaa, voidaan kirjoittaa erotus

$$\begin{aligned}
\tilde{E} - E_1 &= \frac{\sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2 (E_j - E_1)}{\sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2} \\
\Rightarrow \tilde{E} &= \frac{\int \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi}}{\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi}} \geq E_1
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Koska oikea perustilan energia on alin mahdollinen energia, ovat kaikki erotukset $E_j - E_1$ suurempia tai yhtäsuuria kuin nolla. Ratkaisu tarkoittaa, että millä tahansa approksimatiivisella yritefunktiolla laskettu kokonaisenergian odotusarvo on aina suurempi kuin oikean aaltofunktion antama perustilan energia. Toisin sanoen yritefunktio, joka antaa alhaisimman kokonaisenergian, on lähempänä oikeaa aaltofunktiota. Jos siis yritefunktio riippuu joistain parametreista c_j , saadaan alkeisfunktioista koottua ratkaisu minimoimalla parametreista saatava energian odotusarvo.³³

Molekyyliorbitaalit voidaan rakentaa periaatteessa kahdella tavalla: numeerisesti tai lineaarikombinaatioina tunnetuista funktioista. Numeerinen menetelmä mahdollistaa suuremman tarkkuuden, mutta on käytännössä liian raskas menetelmä muille kuin hyvin symmetrisille systeemeille kuten atomeille ja lineaarisille molekyylielle. Molekyylien tapauksessa joudutaan käytännössä aina soveltamaan algebrallista menetelmää, missä molekyyliorbitaalit kirjoitetaan yksielektroniaaltofunktioiden lineaarikombinaationa:³⁴

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ji} \chi_j(\vec{r}) \quad (3.13)$$

Oleellinen kysymys on, mitkä funktiot soveltuvat parhaiten kantafunktioiksi? Ideaalisesti kantafunktioiden tulisi konvergoitua lähelle oikeaa ratkaisua nopeasti sekä olla analyttiseltä muodoltaan sellaisia, että niiden käsittely - muun muassa erilaisten integraalien laskeminen - olisi mahdollisimman nopeaa.

3.2.1 Slaterin orbitaalit

Intuitiivinen lähtökohta kantafunktiojoukolle olisivat vetyatomien orbitaalien kaltaiset funktiot. Vetyatomien orbitaalit voidaan kirjoittaa säteittäisen ja kulmaosan avulla:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.14)$$

missä $Y_{lm}(\theta, \phi)$ on palloharmoninen funktio ja $R_{nl}(r)$ on säteittäinen funktio, joka vetyatomien tapauksessa on Laguerren polynomin muotoa. Vetyatomien orbitaalit eivät kuitenkaan itsessään sovellu monielektronisysteemin kantajoukoksi³⁴. Funktiot ovat liian diffuuseja (leviävät liian kauas ytimen läheltä eivätkä vähene riittävän nopeasti) eivätkä muodosta täydellistä joukkoa. Funktioiden kankeuden vuoksi käytettävän kantajoukon olisi oltava suuri, mikä tekisi käytännön laskuista liian raskaita. Vetyatomien orbitaalit ovat yksielektronisysteemin orbitaaleja, joissa elektronit eivät koe repulsiota toistensa välillä. Todellisuudessa elektronit kokevat ytimen kokonaisvarausta heikomman ydinvarauksen ja ”varjostavat” toisiaan.

Tämän huomioidakseen Slater³⁵ ehdotti orbitaaleja, joissa eksponenttifunktion argumentissa esiintyvän ydinvarauksen annetaan muuttua tehden efektiivisestä ydinvarauksesta parametrin kokonaisenergian variointiin.

Slaterin orbitaalit ovat muotoa

$$\begin{aligned}\chi_{nlm}^{STO}(r, \theta, \phi) &= R_n^{STO}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ R_n^{STO}(r) &= \frac{(2\zeta)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\Gamma(2n+1)}}(2\zeta r)^{n-1}\exp(-\zeta r)\end{aligned}\tag{3.15}$$

missä ζ on variaatioperiaatteella optimoitava parametri, joka periaatteessa kuvaa elektronin kokemaa efektiivistä ydinvarausta³⁵. Koska eksponentti ei enää ole sama kuin vetyatomissa (ytimen varaus) vaan sitä optimoidaan parametrina, eivät Slaterin orbitaalit ole Laguerren orbitaalien tapaan keskenään ortogonaalisia. Niissä kuitenkin säilyy Laguerren polynomien oikea eksponentiaallinen profiili. Slater-tyyppiset orbitaalit (Slater-type orbitals, STO) muodostavat kokonaisen funktiojoukon.³⁴

3.2.2 Gaussin funktiot

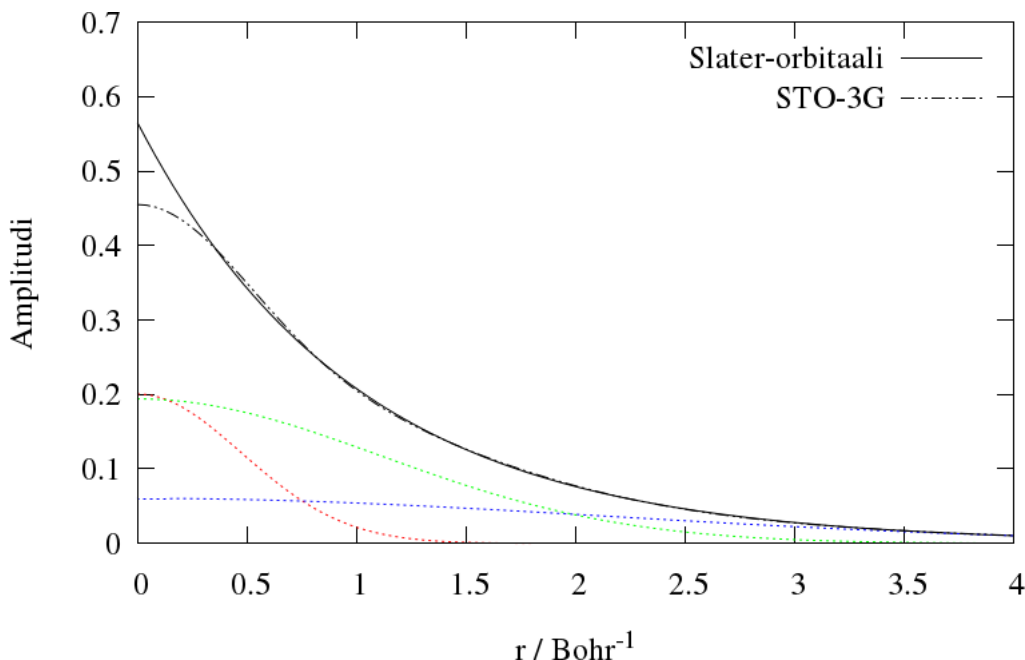
Yksi luonnollinen valinta kantafunktioksi on Gaussin funktio, joka on myös analyttinen ratkaisu kvanttimekaaniseen harmoniseen värähtelijään. Koska Gaussin funktio on hermiittisen operaattorin ominaisfunktio, funktiojoukko muodostaa täydellisen joukon. Gaussin orbitaalit voidaan kirjoittaa muodossa³⁴

$$\begin{aligned}\chi_{alm}^{GTO}(r, \theta, \phi) &= R_l^{GTO}(\alpha, r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ R_l^{GTO}(\alpha, r) &= \frac{2(2\alpha)^{23/4}}{\pi^{1/4}}\sqrt{\frac{2^l}{(2l+1)!!}}\left(\sqrt{2\alpha}r\right)^l\exp(-\alpha r^2)\end{aligned}\tag{3.16}$$

Gaussin funktioilla on huomattavia laskennallisia etuja kuten lukuisten elektroni-elektroni-integraalien määrittäminen, sillä kahden Gaussin funktion tulo on myös Gaussin funktio. Integraaleille on olemassa analyttiset muodot, joten numeeriselta integroinnilta vältytään.

Eksponenttifunktion $-\alpha r^2$ -argumentin vuoksi Gaussin funktiot vähenevät huomattavasti nopeammin verrattuna oikeaan eksponentiaaliseen profiiliin, joka Slater-orbitaaleilla on. Tämän lisäksi eksponentiaalisessa profiilissa esiintyvää sakaraa origossa ei Gaussin funktioilla näy (kuva 3.1). Kantafunktioita varten Gaussin funktioista täytyy ottaa usean funktion lineaarikombinaatio, jotta oikeaoppinen profiili saataisiin edes välttävästi toistettua. Monesti Gaussin orbitaaleista rakennettuja orbitaaleja verrataan Slater-orbitaaleihin. Tällöin käytetään

Poplen esittämää merkintää STO- k G, missä Slater-tyyppistä orbitaalia approksimoidaan vähintään k :lla Gaussin funktiolla. On osoittautunut, että vähintään kolmea Gaussin funktiota tarvitaan kuvaamaan Slater-orbitaalia. Luonnollisesti mitä enemmän kantafunktioita sitä parempi yhteensopivuus.^{33,34,36,37}



Kuva 3.1: Radiaalisen Slaterin orbitaalin (3.15) profiili verrattuna STO-3G orbitaalin profiiliin vedyn 1s-orbitaalille. Vedyn 1s-orbitaalille Slaterin orbitaali on samalla eksakti ratkaisu Schrödingerin yhtälöön. Gaussin funktio ei kykene toistamaan piikkiä, joka eksponenttifunktiolla muodostuu origoon. Samoin suurilla etäisyyksillä Gaussin funktio vähenee nopeammin. Gaussin orbitaali on rakennettu kolmesta primitiivifunktiosta (3.16) (värilliset käyrät katkoviivoin): $\chi^{GTO}(r) = \sum_{j=1}^3 c_j \phi_j(\alpha_j, r)$. Virhe perustilan energiassa yritefunktiolla on noin 1%.

3.2.3 Pseudopotentiaalit

Kemiallinen sidos muodostuu ulointen, heikkojen sitoutuneiden elektronien jakautuessa useamman ytimen ympärille. Atomin sisäelektronit eivät juuri osallistu molekyyllisidoksiin eivätkä muut ympäröivät atomit käytännössä vaikuta niiden tilaan. Eri orbitaalit ovat kuitenkin keskenään ortogonaalisia, minkä vuoksi huomioitaessa kaikki atomin elektronit, valenssielektronien aaltofunktiot oskilloivat voimakkaasti lähellä ydintä. Tämän oskilloinnin kunnolliseen huomioimiseen tarvitaan suuri määrä kantafunktioita. Koska valenssielektronit määräävät atomin reaktiivisuuden, korvataan atomin ytimen ja sisäelektronien valenssielektrooneihin

kohdistama potentiaali useasti niin kutsutulla pseudopotentialilla. Pseudopotentialia käytettäessä ei valenssielektronien kuvaamiseen tarvita niin suurta määrää kantafunktiota, mikä vähentää merkittävästi laskentakustannuksia. Toisin kuin oikea aaltofunktio, pseudopotentialia vastaava aaltofunktio ei oskilloi.³⁷

Pseudopotentialit on määritetty laskuista, joihin on sisällytetty kaikki atomin elektronit. Pseudopotentialia on potentiaalifunktio, joka tuottaa oikean, kaikki elektronit sisältävän aaltofunktion tietyn leikkaussäteen r_c ulkopuolisella alueella. Kuitenkin säteen sisällä aaltofunktio on todellista aaltofunktiota sileämpi. Raskeammilla alkuaineilla pseudopotentialiin on mahdollista sisällyttää myös relativistisia ominaisuuksia, joita sisäelektroneilla useasti korkean kineettisen energian vuoksi esiintyy. Pseudopotentialien käytön kääntöpuolena kaikki tieto aaltofunktiosta ja elektronitiheydestä leikkaussäteen sisäpuolella menetetään. Tätä puutetta voidaan paikata projektorilla parannetulla aaltomenetelmällä.^{38,39}

3.2.4 PAW-menetelmä

Projektorilla parannettu aaltomenetelmän eli PAW-menetelmän (projector-augmented wavemethod, PAW) esitti Blöch vuonna 1994³⁸. PAW-menetelmä on lineaarimuunnos sileästä pseudoaaltofunktiosta $\tilde{\psi}_n$ oikeaan, kaikki elektronit sisältävään aaltofunktioon ψ_n . Atomin sisäelektronien tilat $\phi_i^{a,ydin}$ ovat samat kuin referenssinä toimivan yksittäisen atomin sisäelektronit (sisäelektronien kohdalla indekseillä tarkoitetaan atomia a tilassa i , missä indeksi i sisältää pää-, sivu- ja magneettiset kvanttiluvut).

Pseudoaaltofunktiota vastaa oikea aaltofunktio, joka on ortogonaalinen sisäelektroneihin $\phi_i^{a,ydin}$ nähden. Oikea aaltofunktio saadaan lineaarikuvauksesta^{38–40}

$$\psi_n(\vec{r}) = \hat{\mathcal{T}} \tilde{\psi}_n(\vec{r}) \quad (3.17)$$

missä operaattori $\hat{\mathcal{T}}$ on

$$\hat{\mathcal{T}} = 1 + \sum_a \sum_i \left(|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle \right) \langle \tilde{p}_i^a| \quad (3.18)$$

$|\phi_i^a\rangle$ on oikean aaltofunktion spinorbitaalia i kuvaava osa-aaltofunktio ja $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ sitä vastaava pseudoaaltofunktio. $\langle \tilde{p}_i^a|$ on projektorifunktio, joka sitoo pseudoaaltofunktion oikeaan aaltofunktioon. Spinorbitaalit ϕ_i^a ja $\tilde{\phi}_i^a$ sekä projektori \tilde{p}_i^a on määritelty luonnollisestikin jokaiselle atomille erikseen. Tietyn atomikohtaisen leikkaussäteen r_c^a jälkeen oikea ja pseudoaaltofunktio ovat määritelmän mukaan yhtäläiset:

$$\phi_i^a(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i^a(\vec{r}) , \quad |\vec{r} - \vec{R}^a| > r_c^a \quad (3.19)$$

Tämän lisäksi projektorifunktiot \tilde{p}_i^a ovat lokalisoituja säteen r_c^a sisäpuolella ja ovat ortogonaalisia pseudoaaltofunktioiden kanssa: $\langle \tilde{p}_{i_1}^a | \tilde{\phi}_{i_2}^a \rangle$.

PAW-menetelmällä on siis mahdollista suorittaa laskut pseudoaaltofunktiolla, jolla laskenta on kevyempää, ja palauttaa pseudoaaltofunktiosta lineaarisella muunnoksella takaisin oikea aaltofunktio. Tämä menetelmä on implementoitu muun muassa GPAW-ohjelmistoon (grid-based projector-augmented wave method), jota tämän työn kokeellisessa osiossa on käytetty.^{38–40}

3.3 Hartree–Fock-teoria

Hartree–Fock-teoria perustuu ajatukseen ratkaista systeemin kokonaisenergia käyttämällä yritefunktiona yhtä *Slaterin determinanttia*:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_n(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_n) & \cdots & \chi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \quad (3.20)$$

missä $\chi_j(\vec{x}_i)$ on niin kutsuttu spinorbitaali, joka sisältää paikkakoordinaatin lisäksi myös elektronin spinin:

$$\chi(\vec{x}) = \phi(\vec{r}) \cdot \begin{cases} \alpha(s) \\ \beta(s) \end{cases}$$

Slaterin determinantti on periaatteessa separoituva yrite. Yritteen determinanttimuoto huomioi aaltofunktion antisymmetrisyyden: determinantti vaihtaa parittomassa määrässä permutaatioita merkkiään, aivan kuten antisymmetrinen aaltofunktiokin. Tämä antisymmetrisyys johtaa elektronien spinien väliseen korreloitumiseen, joten yritteessä olevat yksihiukkasaaltofunktiot eivät ole täysin toisistaan riippumattomia.

Molekyylisysteemiä parhaiten kuvaava Slaterin determinantti saadaan luonnollisesti etsimällä kokonaisenergiafunktionaalin minimi:

$$\begin{aligned} E[\chi_i] &= \frac{\int \tilde{\Psi}^* \hat{H} \tilde{\Psi}}{\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi}} \\ &= \frac{\int \tilde{\Psi}^* (\hat{h} + \hat{g}) \tilde{\Psi}}{\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Minimointi suoritetaan tekemällä jokin pieni muutos johonkin orbitaaliin i , so. $\chi_i \rightarrow \chi_i + \delta\chi_i$. Yleensä minimointia suoritettaessa vaaditaan, että orbitaalien ortonormaalisuus säilyy, mihin voidaan käyttää Lagrangen kertoimia. Energia-minimissä $\delta E = 0$ ja ortonormaalisuuden säilymiseksi täytyy lisäksi olla, että $N_{ji} = \int \chi_j^* \chi_i = \delta_{ji} \Rightarrow \delta N_{ij} = 0$. Koska muutoksien tulee molemmissa funktioaaleissa olla nolla, myös niiden lineaarikombinaatioiden tulee olla nolla:

$$\begin{aligned} a\delta E + \sum_{j=1}^n b_{ji}\delta N_{ij} &= 0 \\ \epsilon_{ji} = -\frac{b_{ji}}{a} &\Leftrightarrow \delta E - \sum_{j=1}^n \epsilon_{ji}\delta N_{ij} = 0 \end{aligned} \quad (3.22)$$

Perustilan energia voidaan nyt etsiä varioimalla yriteaaltofunktiota muutoksilla $\delta\chi_i$. Kirjoitettaessa minimointiprosessi yhdestä Slaterin determinantista rakennetulla yritefunktiolla, tulee yhtälö (3.22) muotoon³³

$$\int \delta\chi_i^* \hat{h} \chi_i d\tau + \sum_{j=1}^n [\langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle] - \sum_{j=1}^n \epsilon_{ji} \int \delta\chi_i \chi_j d\tau = 0 \quad (3.23)$$

missä $\langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int d\tau_1 \int d\tau_2 \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \chi_k(\vec{x}_1) \chi_l(\vec{x}_2)$ on kahden elektronin välinen repulsio. Koska variaatiot $\delta\chi_i$ ovat toisistaan riippumattomia, mielivaltaisia muutoksia, täytyy energiafunktionaalin minimissä yhtälön (3.23) integraalin tulla nolllaksi. Tämä johtaa lopulta niin kutsuttuihin Hartree–Fock yhtälöihin jokaiselle orbitaalille χ_i :³³

$$\begin{aligned} \hat{f}\chi_i &= \epsilon_i \chi_i \\ (\hat{h} + \hat{\mathcal{J}} - \hat{\mathcal{K}})\chi_i &= \epsilon_i \chi_i \end{aligned} \quad (3.24)$$

missä \hat{h} on sama kuin alkuperäisen Hamiltonin operaattorin (3.9) yksielektroniosa ja $\hat{\mathcal{J}}$ on niin kutsuttu Coulombin operaattori, joka huomioi elektronin elektros-taattisen vuorovaikutuksen muiden elektronien muodostaman varauspilven $\rho(\vec{r}_2)$ kanssa.

$$\hat{\mathcal{J}}\chi_i(\vec{x}_1) = \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\tau \right] \chi_i(\vec{x}_1) \quad ; \quad \rho(\vec{r}_2) = \sum_n |\chi_n(\vec{x}_2)|^2$$

Yhtälön 3.24 vasemman puolen viimeistä termiä kutsutaan vaihto-operaattoriksi, joka huomioi kahden saman spinisen elektronin repulsion:

$$\hat{\mathcal{K}}\chi_i(\vec{x}_1) = \sum_{j=1}^n \left[\int \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_i^*(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_2) d\tau_2 \frac{\chi_j(\vec{x}_1)}{\chi_i(\vec{x}_1)} \right] \chi_i(\vec{x}_1)$$

Hartree–Fock yhtälöt ovat siis spinorbitaaleille kirjoitetut ominaisarvoyhtälöt, hyvin samanlaiset muodoltaan kuin alkuperäinen Schrödingerin yhtälö. Aidon Hamiltonin operaattorin (3.9) sijasta Fock-operaattorissa \hat{f} on elektronirepulsiotermiin sijasta niin kutsuttu efektiivinen yksielektroni potentiaali $\hat{\mathcal{J}} - \hat{\mathcal{K}}$. Potentiaali on seuraus Slaterin determinantista, jota menetelmässä käytetään yritefunktiona, eikä se ole varsinaisesti mikään erillinen approksimatiivinen potentiaali itsessään vaikka välillä sellaisena esitetäänkin.

Yllä esitetyistä yhtälöistä on periaatteessa mahdollista ratkaista perustilan energia Hartree–Fock-approksimaation rajoissa. Ongelmana on kuitenkin, että jotta spinorbitaali χ_i voidaan ratkaista, täytyy kaikkien muiden spinorbitaalien ratkaisut tietää (termit $\hat{\mathcal{J}}$ ja $\hat{\mathcal{K}}$). Tätä varten käytetään niin kutsuttua itseytyvän kentän menetelmää (self-consistent field)³³, jossa aloitetaan yritefunktioista saatavasta sopivasta alkuarvauksesta. Hartree–Fock-yhtälöt voidaan nyt ratkaista alkuarvauksen avulla ja ratkaisuksi saadaan uusi aaltofunktio. Yhtälöt ratkaistaan uudella aaltofunktiolla ja iteraatioketjua jatketaan, kunnes ratkaisu on konvergoitunut. Systemin katsotaan yleensä olevan konvergoitunut, kun kokonaisenergia ei muutu iteraatioketjun jälkeen enää jotakin asetettua rajaa enempää.

Hartree–Fock-yhtälöt ovat seuraus yhden Slaterin determinantin käyttämisestä. Yhtälöissä yksittäisen elektronin aaltofunktio ratkaistaan muiden elektronien muodostamassa staattisessa potentiaalissa. Todellisuudessa kuitenkin jokaisen elektronin liike riippuu muista elektroneista eli elektronien on liike korreloitunut. Tämän korrelaation puuttuminen Hartree–Fock-mallissa on suuri rajoite eikä malli onnistu kuvaamaan hyvin esimerkiksi kemiallisen sidoksen hajoamista. Edellä on esitetty ehkä yleisimmät kvanttikemiassa käytetyt korrelaatiomenetelmät, joilla Hartree–Fock-mallin rajoituksia voidaan paikata.

3.3.1 Konfiguraatiovuorovaikutus

Koska Slaterin determinantit muodostavat täydellisen joukon, voidaan eksakti aaltofunktio kirjoittaa Slaterin determinanttien lineaarikombinaationa $\Psi = c_0\psi_{HF} + c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \dots$. Kantafunktiojoukon ollessa ääretön ja huomioitaessa kaikki mahdolliset viritystilat lähestytään konfiguraatiovuorovaikutuksessa (configuration interaction, CI) eksaktia ratkaisua Schrödingerin yhtälöön (Born–Oppenheimer-approksimaation rajoissa). Eksakti yritefunktio korjaa Hartree–Fock-mallista puuttuvan elektronikorrelaation erilaisten elektronikonfiguraatioiden ja viritystilojen vuorovaikuttaessa keskenään. Alin determinantti lineaarikombinaatiossa on Hartree–Fock-menetelmällä ratkaistu perustilan aaltofunktio muiden kuvatessa viritettyjä tiloja.

Esimerkiksi ensimmäisessä virityksessä (singletti) yksi elektroni on siirretty pe-

rustilalta tyhjälle orbitaalille, jolloin viritystä kuvaava determinantti kirjoitetaan summana

$$c_1\psi_1 = \sum_i a_i\phi_i^s$$

Systeemin koon kasvaessa mahdollisten viritysten määrä kasvaa räjähdysmäisesti ja yleensä CI-menetelmässä rajoitutaan vain rajalliseen määrään viritystiloja (esimerkiksi singletti- tai singletti- ja dupletti-viritykset) vain osalle elektroneista.

Sisällyttämällä laskuun mahdollisimman paljon viritystiloja voidaan ratkaisun tarkkuutta systemaattisesti parantaa. Laskennallisesti CI-menetelmä sekä sen johdannaisversiot ovat kuitenkin hyvin raskaita ja skaalautuvat huonosti. (laskenta-aika singletti- ja dupletti-viritykset huomioivassa CISD-menetelmässä kasvaa suhteessa käytettyjen kantafunktioiden määrän kuudenteen potenssiin K^6 . Tämä on laskennallisesti hyvin kallista, tavallinen Hartree–Fock ja tiheysfunktionaaliteoria skaalautuvat noin $K^2 - K^3$). Menetelmiä voidaan tämän vuoksi soveltaa vain hyvin pieniin systeemeihin ja CI-menetelmän johdannaismenetelmiä käytetään monesti referenssinä muille menetelmille.

3.3.2 Møller–Plesset-häiriöteoria

Käytännön kannalta Møller–Plesset-häiriöteoria on huomattavasti CI-menetelmää merkittävämpi, koska skaalautuvuus on huomattavasti parempi (K^5). Häiriöteoria on yleinen menetelmä, jossa monimutkaisen systeemin ratkaisu saadaan tuomalla samankaltaiseen, mutta yksinkertaisempaan systeemiin pieni häiriö. Kvanttimekaniikassa ongelmana on yleensä systeemiä kuvaava operaattori (pääasiassa Hamiltonin operaattori), jota täytyy yksinkertaistaa analyttistä ratkaisua varten. Yksinkertaistuksen tuomaa virhettä voidaan korjata tuomalla operaattoriin häiriö, jolla voidaan systeemaattisesti korjata ratkaisua.

Møllerin ja Plessetin esittämässä häiriömallissa yksinkertainen Hamiltonin operaattori \hat{H}_0 saadaan systeemin yksielektroni Fock-operaattorien summana. Yksinkertaisen systeemin ratkaisu on luonnollisestikin Hartree–Fock-aaltofunktio Ψ_{HF} :

$$\hat{H}_0\Psi_{HF} = \sum_i^N \hat{f}_i\Psi_{HF} = \sum_i^N \epsilon_i\Psi_{HF} \quad (3.25)$$

Koska oikea Hamiltonin operaattori ei ole Fock-operaattorien summa, korjataan virhe häiriötermillä \hat{V}

$$\hat{V} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_i^N \sum_j^N \left(\hat{\mathcal{J}}_{ij} - \frac{1}{2} \hat{\mathcal{K}}_{ij} \right) \quad (3.26)$$

Oikea Hamiltonin operaattori kirjoitetaan nyt yksinkertaisen operaattorin ja häiriötermin summana $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$ missä $\lambda \in [0, 1]$ on dimensioton parametri, joka sitoo yksinkertaistetun operaattorin oikeaan operaattoriin. Perustilan aaltofunktio sekä ominaisarvot voidaan kirjoittaa Taylorin sarjana parametrin λ suhteen

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= \Psi_0 + \lambda \frac{\partial \Psi_0}{\partial \lambda} + \frac{1}{2!} \lambda^2 \frac{\partial^2 \Psi_0}{\partial \lambda^2} \dots = \Psi_0^{(0)} + \lambda \Psi_0^{(1)} + \lambda^2 \Psi_0^{(2)} \dots \\ E_0 &= E_0^{(0)} + \lambda E_0^{(1)} + \lambda^2 E_0^{(2)} \dots \end{aligned} \quad (3.27)$$

Taylorin sarja voidaan sijoittaa oikeaan Hamiltonin operaattoriin. Käytännössä sarjakehitelmä tulee katkaista johonkin kohtaan. Katkaistua häiriöteoriaa kutsutaan yleensä MP n -menetelmäksi, jossa n tarkoittaa Taylorin sarjan kertalukua. MP1 saadaan siis huomioimalla sarjakehitelmästä ensimmäisen kertaluvun termit. Jotta kehitelmä pätsisi kaikilla lambda:n arvoilla täytyy samanaikaisesti olla, että

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \Psi_0^{(0)} &= E_0^{(0)} \Psi_0^{(0)} \\ \hat{H}_0 \Psi_0^{(1)} + \hat{V}_0 \Psi_0^{(0)} &= E_0^{(0)} \Psi_0^{(1)} + E_0^{(1)} \Psi_0^{(0)} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Näistä saadaan yleisen häiriöteorian keskeinen ratkaisu: ensimmäisen kertaluvun korjaus energiassa on häiriön V odotusarvo häiriöttömällä aaltofunktiolla Ψ_0 . Tämä osoittautuu kuitenkin triviaaliratkaisuksi, sillä

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (3.29)$$

joten ensimmäisen kertaluvun Møller–Plesset häiriöteorian perustilan energia on sama kuin Hartree–Fock perustilan energia. Ensimmäisen kertaluvun korjaus aaltofunktioon saadaan kirjoittamalla aaltofunktio $\Psi_0^{(1)}$ Hartree–Fock-aaltofunktion ominaisfunktioiden muodostaman täydellisen joukon avulla:

$$\Psi_0^{(1)} = \sum_i c_i \Psi_i^{(0)} \Rightarrow c_i = \frac{\left\langle \Psi_i^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}$$

Ensimmäisen kertaluvun korjaus siis sekoittaa keskenään perus- ja virittyneitä tiloja. Käytännön sovelluksissa tärkeä sovellus on MP2 eli toisen kertaluvun

häiriöteoria, jolloin ylläolevien yhtälöiden lisäksi huomioidaan Taylorin sarjan toisen kertaluvun termi λ suhteen:

$$\hat{H}_0 \Psi_0^{(2)} + \hat{H}_0 \Psi_0^{(1)} = E_0^{(0)} \Psi_0^{(2)} + E_0^{(1)} \Psi_0^{(1)} + E_0^{(2)} \Psi_0^{(0)} \quad (3.30)$$

Vaikka ensimmäinen kertaluku ei tuo korjausta kokonaisenergiaan, toisen kertaluvun approksimaatiota varten tarvitaan ensimmäisen kertaluvun korjaus aaltofunktioon. Toisen kertaluvun korjaus energiaan on

$$E_0^{(2)} = \sum_{i>0} \frac{\left| \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (3.31)$$

Korjattu energia on summa eri kertalukujen korjauksista, jolloin siis $E_{MP2} = E_0^{(0)} + E_0^{(2)}$. Koska $E_i^{(0)} > E_0^{(0)}$ on toisen kertaluvun korjaus aina negatiivinen ja siten alentaa Hartree–Fock-ratkaisun energiaa.³⁶

3.4 Tiheysfunktionaaliteoria

Tiheysfunktionaaliteoriassa (density functional theory, DFT) systeemin perustilan energia ratkaistaan aaltofunktion sijasta käyttämällä elektronitiheyttä. Tätä menetelmää Thomas ja Fermi sovelsivat jo 1920-luvulla, mutta vasta Hohenbergin ja Kohnin vuonna 1964 esittämät teoreemat⁴¹ toivat pätevän teoreettisen pohjan tiheysfunktionaaliteorialle. Hohenbergin–Kohnin ensimmäinen teoreema osoittaa elektronitiheyden määräävän systeemin energian ja ominaisuudet yksiselitteisesti ja toinen teoreema on elektronitiheyteen perustuva variaatioperiaate: väärät tiheydet antavat liian suuren perustilan energian ja systeemin alin energia tavoitetaan vain oikealla elektronitiheydellä. Tiheysfunktionaaliteoria on huomattavasti laskennallisesti kevyempi kuin edellä esitetyt korreloituneet aaltofunktioimenetelmät.

Toisin kuin aaltofunktio $\Psi(\vec{x})$ ⁴², aaltofunktion neliö $|\Psi(\vec{x})|^2$ on havaittavissa oleva suure. Tiheysfunktio $\rho(\vec{r})$, jota monesti kutsutaan pelkäksi elektronitiheydeksi, on vain paikan funktio. Elektronitiheyden $\rho(\vec{r})$ tulee tiestysti lähestyä eksponentiaalisesti nollaa suurilla etäisyyksillä atomeista ja palauttaa systeemin elektronien lukumäärän integroitaessa yli avaruuden.

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &\geq 0 \\ \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} &= N \end{aligned}$$

Elektronin ja ytimen välisestä coulombisesta $\frac{1}{r}$ -potentiaalista johtuen, elektronitiheys $\rho(\vec{r})$ saa äärellisen maksimiarvon jokaisen atomin kohdalla. Tällaisessa pisteessä tiheysgradientti on epäjatkuva ja atomin kohdalle muodostuu eräänlainen tiheyssakara. Sakaran ominaisuudet riippuvat merkittävästi atomin ydinvarauksesta Z :

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (3.32)$$

missä $\bar{\rho}(\vec{r})$ on säteittäinen keskiarvo $\rho(\vec{r})$:sta.

Hohenberg–Kohnin teoreemat osoittavat, että systeemin perustilan elektronitiheys määrittää yksiselitteisesti systeemin perustilan. Tämä elektronitiheys muodostuu luonnollisestikin elektroneista miehittyillä tiloilla. Vaikka perustilan elektronitiheys pitääkin periaatteessa sisällään tiedon miehittämättömistä tiloista, ei käytännössä ole tiedossa menetelmää, jolla tiedon miehittämättömistä tiloista saisi perustilan tiheydestä ulos. Tämä on ongelmallista, koska monet kemia kannalta oleelliset ilmiöt, kuten dispersiovuorovaikutus joka sitoo heikosti vuorovaikuttavat molekyylit toisiinsa, johtuvat tyhjien ja miehitettyjen tilojen sekoittumisesta. Samoin viristystilojen tarkastelu on tiheysfunktionaaliteoriassa ongelmallista.^{43,44}

3.4.1 Hohenberg–Kohn teoreemat

Hohenbergin–Kohnin teoreemat⁴¹ loivat pohjan tiheysfunktionaaliteorialle. Ensimmäisen teoreeman todistus on suoraviivainen *reductio ad absurdum*. Jos kuvitellaan kaksi ulkoista potentiaalia $V_{ext}(\vec{r})$ ja $V'_{ext}(\vec{r})$, jotka eroavat toisistaan muutenkin kuin vain jonkin vakion verran (vakion lisääminen potentiaaliin ei muuta aaltofunktion muotoa eikä näin ollen elektronitiheyttä), mutta joissa elektronitiheys on kuitenkin sama, $\rho(\vec{r})$. Systeemejä kuvaavat siis eri Hamiltonin operaattorit:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \\ \hat{H}' &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} \end{aligned}$$

Eri Hamiltonin operaattoreita vastaa luonnollisesti eri aaltofunktiot, Ψ ja Ψ' , ja perustilan energiat, E_0 ja E'_0 . Alkuoletuksen mukaan elektronitiheys on kuitenkin molemmilla potentiaaleilla sama, so. $\rho(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r})|^2 = \int |\Psi'(\vec{r})|^2$. Variaatioperiaatteen mukaan väärä aaltofunktio antaa systeemin perustilan energiaksi liian suuren arvon. Jos siis operoidaan toisen systeemin aaltofunktiota Ψ' ensimmäisen systeemin Hamiltonin operaattorilla, saadaan tulokseksi ensimmäisen systeemin perustilaa suurempi energia:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle$$

Koska Hamiltonin operaattorit eroavat toisistaan vain ulkoisen potentiaalin osalta, voidaan jälkimmäinen termi pelkistää muotoon

$$\begin{aligned} E_0 &< E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \\ \Rightarrow E_0 &< E'_0 + \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Samankaltaiseen lopputulemaan päästään toisaalta, jos operoidaan ensimmäisen systeemin aaltofunktiota toisen systeemin Hamiltonin operaattorilla:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) \{ \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \} d\vec{r} \quad (3.34)$$

Yhdistämällä yhtälöt (3.33) ja (3.34) saadaan ristiriita, joten alkuperäinen oletus on virheellinen:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \text{ tai } 0 < 0$$

Teoreeman mukaan kahdella eri ulkoisella potentiaalilla ei voi olla samaa perustilan elektronitiheyttä ja näin ollen ulkoinen potentiaali yksiselitteisesti määrää perustilan elektronitiheyden. Perustilan elektronitiheys sisältää siis tiedon systeemin kokonaisenergiasta sekä kaiken tiedon systeemin muista ominaisuuksista. Systeemin kokonaisenergia saadaan summasta

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (3.35)$$

missä E_{Ne} on ulkoiseen potentiaaliin liittyvät potentiaalienergia, so. $E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}$. Kemiaalisissa systeemeissä ulkoinen potentiaali on pääasiassa atomiydinten virittämä potentiaali. Potentiaali riippuu tietysti systeemistä, mutta elektroni–elektroni-vuorovaikutus E_{ee} ja kineettinen energia ovat systeemistä riippumattomia funktionaaleja ja niitä kutsutaan Hohenbergin–Kohnin funktionaaliksi $F_{HK}[\rho_0]$. Funktionaali palauttaa systeemin kineettisen ja elektroni–elektroni-vuorovaikutusenergian samalla tavalla kuin kvanttimekaaniset operaattorit operoivissaan aaltofunktioon:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (3.36)$$

Tiheysfunktionaaliteoria on itsessään eksakti teoria. Ongelma käytännön laskujen kannalta on, ettei Hohenbergin–Kohnin funktionaalin muotoa tiedetä. Tämän funktionaalin erilaiset approksimaatiot tuovat laskuihin aina virhettä ja funktionaali on valittava tutkittavan systeemin mukaan.

Hohenberg–Kohn-funktionaalin elektroni–elektroni-termi voidaan joka tapauksessa jakaa kahteen osaan: klassiseen Coulombiseen varaustiheysvuorovaikutukseen $J[\rho]$ ja ei-klassiseen vuorovaikutukseen $E_{ncl}[\rho]$. Ei-klassinen vuorovaikutus sisältää

elektronin vaihto- ja Coulomb-korrelaation sekä varaustiheyden itseisvuorovaikutuksen:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.37)$$

Toinen Hohenberg–Kohn-teoreema on menetelmä perustilan elektronitiheyden löytämiseksi. Menetelmä on analoginen aaltofunktiomenetelmien variaatioperiaatteen kanssa: väärä elektronitiheys antaa aina systeemin energiaksi liian suuren arvon, joten perustilan elektronitiheyttä voidaan lähestyä etsimällä elektronitiheys, josta määritetty kokonaisenergia on mahdollisimman pieni. Hohenberg–Kohn teoreemat osoittavat ainoastaan menetelmän soveltuvuuden, mutteivät kerro miten perustilan elektronitiheys voidaan löytää.^{41,43}

3.4.2 Kohn–Sham menetelmä

Kohn ja Sham esittelivät⁴⁵ vuonna 1965 käytännön menetelmän tiheysfunktio-naaliteoreettiselle lähestymistavalle. Kohn–Sham-menetelmässä tarkastellaan kah- ta rinnakkaista systeemiä. Toinen systeemi määrittää systeemin kokonaisenergian elektronitiheyden avulla samalla, kun toinen määrittää kineettisen energian osuu- den Kohn–Sham-orbitaalien avulla. Jälkimmäinen systeemi koostuu Hartree–Fock- menetelmän kaltaisesta ei-vuorovaikuttavista yksielektroniorbitaaleista, jotka si- jaitsevat ulkoisessa potentiaalissa. Orbitaalien avulla on mahdollista laskea syste- min kineettinen energia melko tarkasti, jolloin vain muutamaa tekijää kokonaise- nergiasta joudutaan approksimoimaan.⁴³

Hohenberg–Kohn teoreemien mukaan systeemin perustilan energia saavutetaan elektronitiheydellä, joka antaa systeemin kokonaisenergiaksi mahdollisimman pie- nen arvon, so.⁴¹

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \right) \quad (3.38)$$

missä $F_{HK}[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ on Hohenbergin–Kohnin-funktio-naali ja sisältää sekä kineettisen energian että Coulombiset ja ei-klassiset vuorovaiku- tukset.

Koska eksplisiittistä funktio-naalia kineettiselle energialle ei tiedetä, Kohn ja Sham rakensivat ei-fysikaalisen referenssisysteemin, joka koostui kuvitteellisista ei-vuorovaikuttavista hiukkasista ulkoisessa potentiaalissa.^{43,45} Tätä systeemiä ku- vaisivat yksielektroni Kohn–Sham-orbitaalit, joista olisi mahdollista laskea kineet- tinen energia operaattorilla, $T = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2$. Referenssisysteemin kokonaisenergia saadaan Kohn–Sham-systeemin Hamiltonin operaattorista,⁴³

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i) \quad (3.39)$$

Referenssisysteemin perustilan aaltofunktio on Slaterin determinantti. Hartree–Fock-teoriasta poiketen potentiaali-termi ei ole muiden elektronien muodostama efektiivinen potentiaali, vaan se riippuu käytetystä funktionaalista. Yhteyden varsinaisen primäärisysteemin ja keinotekoisien referenssisysteemin välille muodostaa vaatimus, että Kohn–Sham-orbitaalien täytyy tuottaa perustilan elektronitiheys, so.

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (3.40)$$

Referenssisysteemin kineettinen energia T_S ei luonnollisestikaan ole sama kuin todellinen kineettinen energia, koska systeemi on keinotekoinen. Uupuva osa täytyy määrittää approksimatiivisesti. Approksimatiivisesti määritettävän energian funktionaalia kutsutaan *vaihto- ja korrelaatiofunktionaaliksi*,

$$E_{XC}[\rho] = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.41)$$

missä siis T_C sisältää uupuvan kineettisen energian ja E_{ncl} muut ei-klassiset vuorovaikutukset. Ulkoinen potentiaali V_S , jossa ei-vuorovaikuttava referenssisysteemi sijaitsee, riippuu vaihto- ja korrelaatioenergian funktionaaliderivaatista tiheyden suhteen

$$V_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad , \quad V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (3.42)$$

Vaihto- ja korrelaatiotermi sisältää siis kaiken ei-tunnetun energian, mitä systeemi sisältää. Tätä energiaa arvioidaan tiheysfunktionaaliteoriassa approksimatiivisella funktionaalilla ja saadut tulokset ovat usein hyvin riippuvaisia käytetystä funktionaalista. Osa todellisen funktionaalin ominaisuuksista tunnetaan ja ne voidaan ottaa reunaehdoiksi approksimatiivista funktionaalia tehtäessä. Kaikki funktionaalit eivät kuitenkaan toista kaikkia reunaehtoja.⁴³

Funktionaaleja on kehitetty hyvin suuri määrä. Osa funktionaaleista soveltuu vain tietynlaisia systeemejä varten. Osa on ”yleisempiä” ja soveltuu jotenkuten lukuisiin systeemeihin. Tässä työssä on käytetty Perdew–Burke–Ernzerhofin⁴⁶ PBE-funktionaalia, jota pidetään hyvänä yleisfunktionaalina.

3.4.3 Vaihto- ja korrelaatiofunktionaalit

Aaltofunktiomenetelmissä on useita teoreettisesti täsmällisiä menetelmiä, joilla voidaan systemaattisesti lähestyä oikeaa ratkaisua Schrödingerin yhtälöön. Tiheysfunktionaaliteoriassa keskeinen ongelma on käytettävä vaihto- ja korrelaatiofunktionaali, jonka eksplisiittistä muotoa ei tunneta. Funktionaali on keskeinen menetelmän kannalta, mutta systeemaattista menetelmää funktionaalin määrittämiseen ei ole olemassa. Kvanttimekaniikasta on mahdollista johtaa joitain reunaehtoja, joita funktionaalin tulisi noudattaa. Paradoksaalisesti kaikki annetut reunaehdot toteuttava funktionaali suoriutuu käytännön laskuista monesti huonommin kuin osan reunaehtoja rikkova. Funktionaalien kehittäminen onkin perustunut pitkälti yritys-erehdys-menetelmään ja funktionaalien suoriutumista arvioidaan pääasiassa erilaisten referenssisysteemien, kuten G2-sarja, avulla.^{43,47}

Paikallistiheysapproksimaatio – LDA

Homogeeniselle elektronikaasun vaihto- ja korrelaatiofunktionaali on mahdollista ratkaista hyvin tarkasti. Tasaisesti avaruuden täyttävä elektronikaasu ei luonnollisestikaan kuvaa realistista systeemiä kovinkaan hyvin, koska todellisuudessa elektronitiheydessä esiintyy rajujakin muutoksia muun muassa sidosten ympärillä. Paikallistiheysapproksimaatiossa (local density approximation, LDA) oletetaan, ettei elektronitiheys muutu merkittävästi systeemissä, jolloin paikallisesti elektronitiheys on homogeeninen. Paikallistiheysapproksimaatiossa vaihto- ja korrelaatioenergia kirjoitetaan vaihto- ja korrelaatio-osien summana:⁴³

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LDA}[\rho] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \\ \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] &= \epsilon_X[\rho(\vec{r})] + \epsilon_C[\rho(\vec{r})] \\ \epsilon_X[\rho(\vec{r})] &= -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \end{aligned} \tag{3.43}$$

missä $\epsilon_X[\rho(\vec{r})]$ on LDA:n vaihtoenergia. Vastaavaa analyttistä ratkaisua ei korrelaatio-osalle ole, mutta erilaisia malleja korrelaatio-osalle on rakennettu muun muassa kvanttimekaanisten Monte Carlo -laskujen avulla. Vaikka teoriassa eksakti funktionaali ei riipukaan elektronien spinistä, voidaan LDA kirjoittaa myös eri spin-tiloille, jolloin elektronitiheys on eri spintihyöksien summa, $\rho(\vec{r}) = \rho^\alpha(\vec{r}) + \rho^\beta(\vec{r})$.^{36,37,43}

LDA nojaa elektronitiheyden homogeenisyyteen, minkä vuoksi sitä on voitu soveltaa kiinteän olomuodon fysiikassa muun muassa metallien mallintamiseen. Kemiallisissa systeemeissä elektronitiheys on kuitenkin kaukana homogeenisesta, jol-

loin LDA:lla määritettävät energiat ovat monesti hyvin virheellisiä. LDA on melko karkea yleistys, mutta menetelmällä arvioidut rakenteet ovat yllättävää kyllä kohtalaisen hyviä. Sen sijaan LDA epäonnistuu energetiikassa ja esimerkiksi sidosenergiaat voivat poiketa jopa useita elektronivoltteja. LDA:n korjaamiseksi on esitetty GGA- ja meta-GGA-funktionaaleja, joiden on todettu parantavan DFT:llä määritettyjä kokonaisenergioita, atomisoitumisenergioita, energiavalleja sekä eri rakenteiden energiaeroja.^{43,46}

Gradienttikorjaus – GGA

LDA:n ongelma on oletus elektronitiheyden homogeenisuudessa pisteen \vec{r} ympäristössä. Luonteva parannus olisi tehdä funktionaalista riippuvainen pisteen \vec{r} tiheyden lisäksi myös pistettä ympäröivästä tiheydestä. Ei-homogeenisuus voidaan huomioida kirjoittamalla elektronitiheyden gradientti vaihto- ja korrelaatioenergiaan. Tämänkaltaista funktionaalia kutsutaan yleistetyksi gradienttiaproksimaatioksi (generalized gradient approximation, GGA).

$$\epsilon_{X/C}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_{X/C}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta\epsilon_{X/C} \left[\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})} \right] \quad (3.44)$$

Funktionaaleja, jotka huomioivat elektronitiheyden korkeampia derivaattoja, kutsutaan meta-GGA-funktionaaleiksi. Osa funktionaaleista on rakennettu puhtaasti *ab initio* eli alusta alkaen, teoriaan nojaten. Monessa funktionaalissa käytetään kuitenkin empiirisiä parametreja tai funktionaali sovitetaan tarkkoihin, aaltofunktiomenetelmällä määritettyihin tuloksiin.^{36,37,43}

Gradienttikorjatut funktionaalit kirjoitetaan yleensä redusoidun tiheysgradientin $s_\sigma(\vec{r})$ avulla. Tällöin esimerkiksi GGA-funktionaalin vaihto-osa kirjoitettaisiin

$$E_X^{\text{GGA}} = E_X^{\text{LDA}} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.45)$$

$$s_\sigma(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho_\sigma(\vec{r})|}{\rho_\sigma^{4/3}(\vec{r})}$$

Esimerkiksi tässä työssä käytetylle Perdewin–Burken–Ernzerhofin GGA-funktionaalille vaihto-osa on

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} \quad (3.46)$$

missä $\mu = 0,21951$ ja $\kappa = 0,804$ ⁴⁶.

Redusoitu tiheysgradientti kuvaa paikallista epähomogeenisyyttä. Redusoitu gradientti saa suuria arvoja paitsi pisteissä, joissa gradientti on suuri, myös pisteissä, joissa tiheys on pieni kuten etäällä ytimestä. Vastaavasti s_σ on pieni tiheyden pysyessä vakiona tai ollessa suuri kuten esimerkiksi ydinten välisessä sidoksessa. Yleisesti ottaen gradienttikorjaus parantaa DFT:llä määritettäviä energioita, mutta toisinaan epähomogeenisyyden huomioiminen ylikorjaa paikallistiheysapproksimaatiota.^{43,46}

3.5 Siirtymätilan löytäminen – NEB

Oleellisia käytännön ongelmia teoreettisessa kemiassa ovat siirtymät eri tilojen välillä kuten esimerkiksi siirtymät diffuusiassa tai kemiallisessa reaktiossa alku- ja lopputilojen välillä. Dynaaminen simulaatio on yksi mahdollinen tapa tarkastella tämänkaltaisia ilmiötä antamalla klassisten liikeyhtälöiden kuvata atomien liikettä. Kuitenkin vaadittava laskenta-aika jo varsin alhaisten aktivaatioenergoiden prosessien havaitsemiseen on epärealistisen suuri. Esimerkiksi 0,5 eV energiavallin siirtymä vaatisi tuhansien vuosien simulaatioajan ennenkuin edes yksi tapahtuma havaittaisiin.⁴⁸

Yleensä siirtymien etsimiseen sovelletaan siirtymätilateoriaa. Siirtymätilateorialla voidaan arvioida prosessin reaktionopeusvakion ylärajaa. Siirtymätilateoriassa systeemiä kuvaava konfiguraatioavaruus jaetaan kahteen osaan: lähtö- ja lopputilaan. Nämä kaksi D -ulotteisen avaruuden osaa jakaa toisistaan $D - 1$ -ulotteinen pinta, jota kutsutaan siirtymätilaksi. Teoriassa oletetaan tavallisen Born–Oppenheimer approksimaation lisäksi, että siirtymä on tarpeeksi hidas, jotta lähtöaineet ovat Boltzmann-jakautuneet ja että lähtöaineiden siirtyessä lopputuotteiden puolelle, ne eivät enää läpäise siirtymätilapintaa palatakseen lähtötilaan. Toisin sanoen useampia ylityksiä pinnan läpi ei sallita. Lisäksi tunneloitumisilmiöt energiavallin läpi jätetään yleensä huomioimatta.^{49,50}

Optimaalinen siirtymätila etsitään alkutilaa vastaavan energiaminimin ympäristössä löytyvistä satulapisteistä. Reaktionopeusvakio siirtymille alkutilan energiaminimistä satulapisteelle saadaan energioista sekä taajuuksien normaalmoodista alku- ja satulapisteissä:^{48,50}

$$k^{hTST} = \frac{\prod_i^D \nu_i^{alku}}{\prod_i^{D-1} \nu_i^\ddagger} \exp \left(-\frac{(E^\ddagger - E^{alku})}{k_B T} \right) \quad (3.47)$$

E^\ddagger ja E^{alku} ovat systeemin energiat siirtymä- ja alkutiloissa ja ν_i näitä vastaavien normaalimoodien taajuuudet. Suoraan energiasta lasketut ominaisuudet kuvaavat systeemiä absoluuttisessa nollapisteessä, mutta värähdystaajuuksilla huomioidaan

myös entrooppiset ominaisuudet. Alku- ja lopputilan toisiinsa yhdistävällä pienimmän energian polulla (minimum energy path, MEP) on pääasiassa merkittävin tilastollinen paino ja siten siirtymätilaa haettaessa tähdätään sen löytämiseen. Jokaisessa polun pisteessä ainoa atomeihin kohdistuva voima on polun suunnassa, energian ollessa stationäärinen muihin vapausasteisiin nähden. MEP:n maksimit ovat satulapisteistä potentiaalienergiapinnalla.⁴⁸

Minimiennergiapolun löytämiseen on useita menetelmiä. Yksi suosittu tapa löytää siirtymätila on niin kutsuttu peräkkäisten kuvien menetelmä. Tällöin systeemistä otetaan 4-20 replikaa ("kuvaa") esimerkiksi interpoloimalla systeemin konfiguraatioita alku- ja lopputilojen välillä. Nämä replikat yhdistetään toisiinsa harmonisella voimalla, jotta replikoiden muodostama polku olisi jatkuva ja joustava. Kuvien rakenteiden optimoiminen liu'uttaa kuvat potentiaalienergiapinnan minimiennergiapolulle.

Jónsson, Mills ja Jacobsen ovat esitelleet⁴⁸ oman versionsa siirtymätilan löytämiseksi elastisella ketjulla (nudged elastic band, NEB). NEB-menetelmä eroaa muista vastaavista joustavan polun menetelmistä voimaprojektiolla, joka estää replikoiden välisiä harmonisia voimia häiritsemästä replikoiden konvergenssia minimiennergiapolulle. Voimaprojektiolla replikoiden muodostama nauha seuraa paremmin minimiennergiapolun kaareutumista ja antaa kattavamman kuvan siirtymätilasta.^{48,49}

Siirtymätilaa esittävä, $N + 1$ kuvaa sisältävä, replikanauha $[\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N]$ sisältää kuvia alku- ja loppupisteiden \vec{R}_0 ja \vec{R}_N väliltä. Alku- ja loppupisteet ovat kiinnitettyjä. NEB-menetelmässä kuvan i atomeihin vaikuttava voima F_i on summa minimiennergiapolun tangentin $\hat{\tau}_i$ suuntaisesta harmonisesta voimasta sekä systeemin potentiaalienergian aiheuttaman "oikean" voiman tangenttia kohtisuoraan olevasta komponentista:

$$\begin{aligned} F_i &= F_i^s|_{\parallel} - \nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} \\ \nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} &= \nabla E(\vec{R}_i) - \nabla E(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i \end{aligned} \quad (3.48)$$

missä E on systeemin energia. Oikeasta voimasta eli negatiivisesta potentiaali-gradientista $-\nabla E(\vec{R}_i)$ jätetään siis ainoastaan minimiennergiapolkua kohtisuora komponentti. Harmoninen voima eri kuvien välillä on määritelty:⁵¹

$$F_i^s|_{\parallel} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|)\hat{\tau}_i \quad (3.49)$$

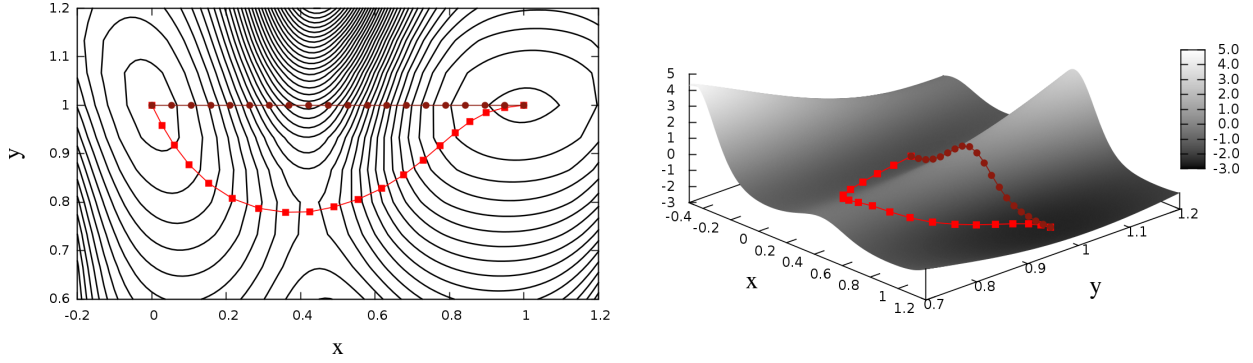
Yksinkertainen määritelmä tangenttivektorille $\hat{\tau}_i$ on^{49,51}

$$\hat{\tau}_i = \frac{\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}}{|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_{i-1}|} \quad (3.50)$$

Henkelman ja Jónsson ovat kuitenkin todenneet ylläolevan tangenttivektorin konvergoituvan huonosti minimienergiapolulle ja esittäneet⁵¹, että tangenttivektorin tulisi olla riippuvainen kuvien järjestyksestä potentiaalienergiapinnalla:

$$\tau_i = \begin{cases} \tau_i^+ = \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i, & \text{jos } E(\vec{R}_{i+1}) > E(\vec{R}_i) > E(\vec{R}_{i-1}) \\ \tau_i^- = \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}, & \text{jos } E(\vec{R}_{i+1}) < E(\vec{R}_i) < E(\vec{R}_{i-1}) \end{cases} \quad (3.51)$$

Mikäli kuvan i potentiaalienergia olisi paikallinen maksimi tai minimi, tangenttivektori laskettaisiin vektoreiden τ_i^+ ja τ_i^- painotetusta keskiarvosta. Tangenttivektorin τ_i tulee luonnollisestikin olla normalisoitu.⁵¹ Kuvassa 3.2 näkyy NEB-menetelmällä optimoitu minimienergiapolku kuvitteellisella pinnalla $V(x, y)$.



Kuva 3.2: NEB-menetelmä etsii kahden minimin väliltä polun, joka kulkee satulapisteen kautta. Potentiaalienergiapintaa kuvaavat replikat alku- ja loppupisteistä sidotaan toisiinsa harmonisella voimalla, joka pitää huolen, että kuvat ovat tasaisesti jakautuneet potentiaalipinnalle. Kuvan potentiaalifunktio on $V(x, y) = \exp(-\cos(2\pi x) - \cos(\pi(y - x))) - \exp(-\cos(\pi y))$ ja siirtymä on väliltä $(0, 1) \rightarrow (1, 1)$. Alkuarvauksena polku interpoloidaan alku- ja loppupisteiden väliltä (tummempi viiva) ja lopullinen ratkaisu asettuu kulkemaan satulapisteen $(0,424 ; 0,780)$ kautta.

Menetelmästä käytetään monesti paranneltua versiota, jossa korkeimman potentiaalienergian kuvan annetaan 'kiivetä' potentiaalienergiaa ylöspäin polun suunnassa. Tällöin ylimmän potentiaalienergian kuvalta poistetaan jousivoima kokonaan ja korvataan potentiaalienergiagradientilla. Ylimmän energian kuvaan vaikuttava voima on tällöin

$$\begin{aligned} F_{i,max} &= -\nabla E(\vec{R}_{i,max}) + 2\nabla E(\vec{R}_{i,max})|_{\parallel} \\ &= -\nabla E(\vec{R}_{i,max}) + 2\nabla E(\vec{R}_{i,max}) \cdot \hat{\tau}_{i,max} \hat{\tau}_{i,max} \end{aligned} \quad (3.52)$$

Tällöin ylin kuva laskeutuu potentiaalipintaa NEB-polkua kohtisuorassa, mutta kiipeää potentiaalipintaa ylöspäin polun suunnassa. Kiipeävän kuvan avulla (climbing image nudged elastic band method, CI-NEB) saadaan ylimmän energian kuva täsmälleen satulapisteesen, jolloin siirtymätilaa ja sen energiaa ei tarvitse interpoloida.⁴⁹

3.6 Fukui-funktio

Elektronitiheys on yksi keskeisimmistä suureista kvanttikemiassa. Tarkastelemalla elektronitiheyttä ja sen muutosta systeemissä on mahdollista paikantaa muun muassa sidosten paikat ja kertaluvut, eri atomien osittaisvaraukset sekä mahdollisesti reaktiiviset atomit. Kemialliset reaktiot tapahtuvat pääasiassa nukleo- ja elektrofiilisten molekyylien välillä, jolloin toinen molekyyli luovuttaa ja toinen vastaanottaa elektroneja. Molekyylin nukleo- ja elektrofiilisten kohtien paikantaminen on siten keskeistä molekyylin reaktiivisuutta ennustettaessa.

Elektroninen kemiallinen potentiaali on elektronisen energian derivaatta elektronien lukumäärän suhteen vakio potentiaalissa $v(\vec{r})$:^{52,53}

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = -\chi \quad (3.53)$$

missä χ on elektronegatiivisuus. Elektronisen kemiallisen potentiaalin avulla on mahdollista johtaa lukuisia kemian kannalta oleellisia suureita. Kemiallisen potentiaalin kokonaisdifferentiaali on

$$\begin{aligned} d\mu &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} dN + \int \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \delta v(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \eta dN + \int f(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (3.54)$$

missä η on kemiallinen kovuus ja $f(\vec{r})$ niin kutsuttu Fukui-funktio, jolle pätee:⁵³

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (3.55)$$

Toisin sanoen Fukui-funktio kuvaa muutosta elektronitiheydessä elektronien lukumäärän muuttuessa vakio potentiaalissa $v(\vec{r})$. Funktio on nimetty 1950-luvulla urauurtavaa reaktiivisuustutkimusta tehneen Kenichi Fukuin mukaan. Yhtälöstä 3.55 nähdään, että Fukui-funktio saa suuria arvoja alueilla, joissa elektronitiheys on

herkkä muutoksille molekyylin esimerkiksi vastaanottaessa tai luovuttaessa elektroneja. Koska systeemin elektronien lukumäärä N on kokonaisluku, kirjoitetaan derivaatta muodossa

$$\begin{aligned} f_{v,N}^+(\vec{r}) &= \rho_{v,N+1}(\vec{r}) - \rho_{v,N}(\vec{r}) \approx |\phi_{v,N}^{LUMO}(\vec{r})|^2 \\ f_{v,N}^-(\vec{r}) &= \rho_{v,N}(\vec{r}) - \rho_{v,N-1}(\vec{r}) \approx |\phi_{v,N}^{HOMO}(\vec{r})|^2 \end{aligned} \quad (3.56)$$

Fukui-funktioilla voidaan siis approksimoida LUMO- ja HOMO-orbitaaleja eli paikkoja jotka ovat alttiita nukleofiliselle ja elektrofiliselle hyökkäykselle. Fukui-funktio eroaa kuitenkin perinteisistä etuorbitaaleista (frontier orbitals) sikäli, että elektronitiheyden annetaan relaxoitua eikä tehdä niin kutsuttua "frozen core"-approksimaatiota. $f_{v,N}^+(\vec{r})$ kuvaa alueita, jonne systeemi vastaanottaa herkimmin elektronitiheyttä ja on siten altis nukleofilin hyökkäykselle. Vastaavasti $f_{v,N}^-(\vec{r})$ kuvaavat systeemin emäksisiä kohtia.

Fukui-funktio voidaan määritellä jokaiselle systeemin atomille erikseen. Tällöin puhutaan keskitetystä Fukui-funktiosta $f_{v,N}^{\pm,\alpha}(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} f_{v,N}^{+,\alpha}(\vec{r}) &= \int \left(\frac{\partial \rho^\alpha(\vec{r})^+}{\partial N_{v(\vec{r})}} \right) = q_{v,N}^\alpha - q_{v,N+1}^\alpha \\ f_{v,N}^{-,\alpha}(\vec{r}) &= \int \left(\frac{\partial \rho^\alpha(\vec{r})^-}{\partial N_{v(\vec{r})}} \right) = q_{v,N-1}^\alpha - q_{v,N}^\alpha \end{aligned} \quad (3.57)$$

missä q^α on atomin α osittaisvaraus. Osittaisvaraus voidaan määritellä muun muassa Bader-analyysin avulla.^{54,55}

f

Luku 4

TMA:n pintareaktiot aluminalla

Tässä työssä toistettiin Widjajan ja Musgraven²⁶ sekä Elliottin ja Greerin²⁷ tutkimukset sekä verrattiin saatuja tuloksia realistisempaan pintamalliin, jossa hydratoitunut alumina muodostettiin dissosiatiiivisesti adsorboituneesta vedestä. Pinnoilla tapahtuvien mahdollisten alkeisreaktioiden energetiikka määritettiin sekä tutkittiin eroja reaktiivisuudessa eri mallien välillä.

Luku on rakennettu seuraavasti: osiossa 4.2 esitellään erilaiset pintamallit ja osiossa 4.3, 4.4 ja 4.5 käydään läpi adsorptio- ja reaktiokinetiikkaa klusterissa sekä pinnoilla. Osiossa 4.6 eri mallien tulokset esitellään suhteessa toisiinsa ja lopulta kappaleessa 5 esitetään tuloksista yhteenveto.

Edellä reaktiopolut noudattavat kappaleesta 2.3.1 tuttua nimeämiskäytäntöä.

4.1 Laskennalliset yksityiskohdat

Laskut suoritettiin GPAW-ohjelmistolla (grid-based projector augmented wave method -ohjelmisto) käyttäen tiheysfunktionaaliteoriaa. Vaihto- ja korrelaatiofunktionaalina käytettiin Perdew–Burke–Ernzerhofin vaihto- ja korrelaatiofunktionaalia⁴⁶. Bulkki-aluminan optimoinnissa käytettiin hilaväliä 0,2 Å ja k-pisteinä $4 \times 4 \times 4$ Monkhorst–Pack-hilaa. Pintalaskuissa k-pisteet muutettiin $2 \times 2 \times 1$ -hilaksi. Ensimmäisissä laskuissa käytettiin spinpolarisaatiota mahdollisten muutosten havaitsemiseksi magneettisessa momentissa, mutta tämä havaittiin tarpeettomaksi. Muita laskentaparametreja ei katsottu tarpeelliseksi muuttaa, vaan laskuissa käytettiin ohjelmiston oletusasetuksia. Konvergenssiongelmat ratkesivat vaihtamalla ominaisarvoratkaisin RMM-DIIS-ratkaisijasta konjugaattigradiennimenetelmään.

Rakenteet optimoitiin käyttämällä BFGS-algoritmia konvergenssirajana 0,05 eV/Å. NEB-laskuissa optimointialgoritmina käytettiin FIRE-algoritmia⁵⁶. Laskut suoritettiin Tieteen tietotekniikan keskuksen CSC:n superkoneilla, pääasiassa Cray XC30 Sisulla ja Taito superklusterilla.

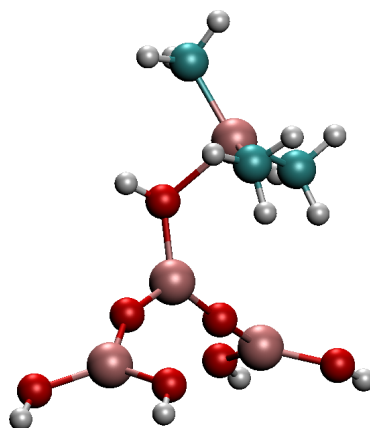
Nollapistevärähtelyä varten osa värähtelytiloista jouduttiin karsimaan. Approksimoimalla värähtelytiloja harmonisella värähtelijällä lasketaan muutos potentiaalienergiassa muuttamalla jokaisen laskettavan atomin paikkaa xyz-suunnassa ja laskemalla näin värähtelijän taajuus. Koska useimmissa laskuissa oli noin 140 atomia, tämä tarkoittaisi noin 1200 kokonaisenergiälaskua jokaisen reaktiopolon energetiikan korjaamiseksi nollapistevärähtelyn osalta. Tähän vaadittava laskentakapasiteetti on helposti kaksinkertainen kuin koko reaktiopolon löytämiseksi on vaadittu NEB-menetelmällä.

Harmoninen värähtelijä approksimaatiossa eri värähdystilat arvioidaan toisistaan riippumattomiksi ja nollapiste-energia on eri värähtelijöiden summa. Tällöin voidaan eri reaktiopolon vaiheessa jättää pois muuttumattomat värähtelytilat, koska värähtelytilat supistuvat pois eri energiatiloja verrattaessa keskenään. Tässä työssä muuttumattomiksi värähtelijöiksi määriteltiin ne atomit, jotka liikkuvat reaktiopolon aika alle 0,2 Å suhteessa alkutilaansa. Nollapistekorjatut reaktioenergiat on taulukoitu lopuksi taulukkoon 5.1.

4.2 Käytetyt pintamallit

Klusterimalli

Widjaja ja Musgrave laskivat ensimmäisenä TMA–H₂O-prosessin alkeisreaktioita, joten mahdollisimman kattavan katsauksen saamiseksi tulokset toistettiin. Alkuperäisestä julkaisusta poiketen työssä käytettiin PBE-funktionaalia B3LYP-hybridifunktionaalin sijasta, minkä voi välittömästi katsoa osasyiksi eroihin tulosten välillä. Klusterimalliksi valittiin artikkelissa esitetyistä klustereista suurempi Al[OAl(OH)₂]₂–OH-klusteri. Pinnan reaktiivista kohtaa kuvaa alumiiniatomi ja siihen sitoutunut hydroksidiryhmä. Muuta pintaa kuvaavat alumiinista lähtevät kaksi alumiinidihydroksidi-ryhmää (kuva 4.1).



Kuva 4.1: Widjajan ja Musgraven esittämä klusterimalli Al_2O_3 -pinnalle. Kaasumainen klusteri on varsin vaatimattoman kokoinen eikä pinnan aiheuttamaa vuorovaikutusta (muun muassa mahdollista varauksensiirtoa) reaktiopaikan kanssa voida huomioida. Koko klusterin annetaan laskussa relaxoitua, mikä myös aliarvioi mahdollista siirtymätilaa.

Ensimmäinen ligandinvaihtomekanismi TMA:n ja ”pinnan” välillä tapahtuu TMA:n vastaanottaessa hydroksidiryhmän vedyn. Reaktion seurauksena vapautuu metaania. Koska klusterissa ei ole ensimmäisen reaktion jälkeen enää mahdollisia vedyn luovuttajia, mahdolliset jatkoreaktiot tapahtuvat klusterin ja veden välillä. Tällöin yksittäinen vesimolekyyli irrottaa dimetyyli-alumiinilta metyyli-ryhmän ja korvaa metyylin hydroksidiryhmällä.

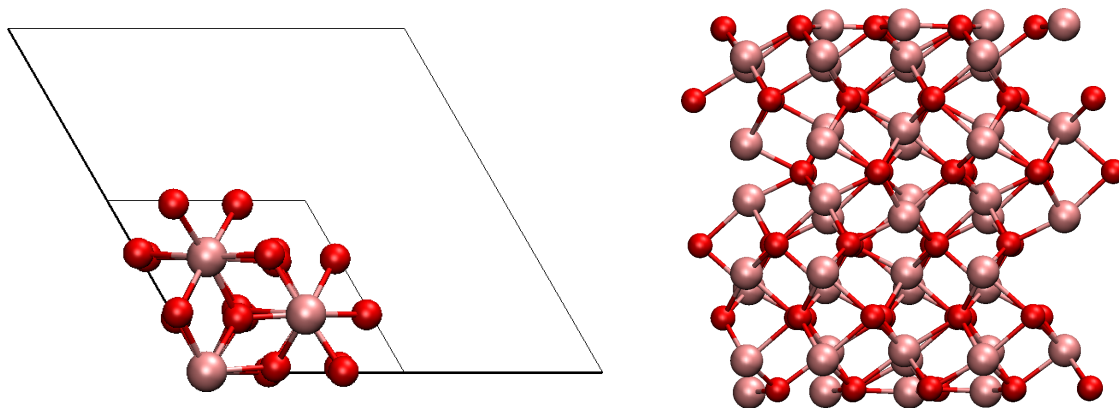
Al_2O_3 -pinta

Puhdas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on rakenteeltaan R-3c-hila, jonka kokeellisesti määritetyt hilavektorit ovat⁵⁷ $\vec{a} = \vec{b} = 4,762 \text{ \AA}$ ja $\vec{c} = 12,995 \text{ \AA}$. (0001)-pinnan on todettu olevan termodynaamisesti stabiilein $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -pinta.^{58–60} Alkeiskopin kulmat ovat $\alpha = \beta = 90,0^\circ$ ja $\gamma = 120,0^\circ$. Tässä työssä alkeiskopin hilavektoreiksi määritettiin $\vec{a} = \vec{b} = 4,80 \text{ \AA}$ ja $\vec{c} = 13,25 \text{ \AA}$, $c/a = 2,760$. Optimointi suoritettiin pyyhkäisemällä potentiaalipintaa muuttamalla hilavektoreita. Alkeiskopin kulmat säilytettiin ideaaliasennossa.

Hilaparametrit ovat hieman suuremmat kuin muualla kirjallisuudessa esitetyt tai muissa simulaatioissa määritetyt (esimerkiksi Elliott ja Greer²⁷: $\vec{a} = 4,75 \text{ \AA}$, $c/a = 2,757$). Ero on kuitenkin noin prosentin luokkaa, joten ero on mitätön.

Pintamallit tehtiin bulkki-aluminan pohjalta. Pinta muodostettiin alkeiskopin pak-suudesta pintakaistaleesta, jonka ylä- ja alapuolelle asetettiin noin 9 \AA tyhjiö. Pinta koostuu 2×2 -alkeiskopista, joten kokonaispinta-ala simulaatiokopissa oli noin $0,82$

nm². Käytetty pinta näkyy kuvassa 4.2. Pinnan annettiin ensin relaxoitua, jonka jälkeen osa alimmista kerroksista lukittiin paikalleen kuvaamaan bulkkifaasia. Paikoilleen lukittujen kerrosten määrän ei todettu vaikuttavan esimerkiksi veden adsorptioenergiaan, ja laskuja varten noin alimmat kolme Al₂O₃-kerrosta lukittiin paikalleen.



Kuva 4.2: Vasemmalla puolella kuvassa näkyy alkeiskoppi ylhäältäpäin katsottuna sekä 2×2 -pinnan mustat mustat ääri viivat. Yksi Al₂O₃-alkeiskoppi sisältää 30 atomia, joten pintaa kuvaavassa 2×2 -pinnassa on yhteensä 120 atomia. Oikealla puolella koko pintakaistale sivultapäin. Pinnan ylä- ja alapuolelle asetettiin noin 9 Å suuruinen vakuumi kuvaamaan kaasutilaa.

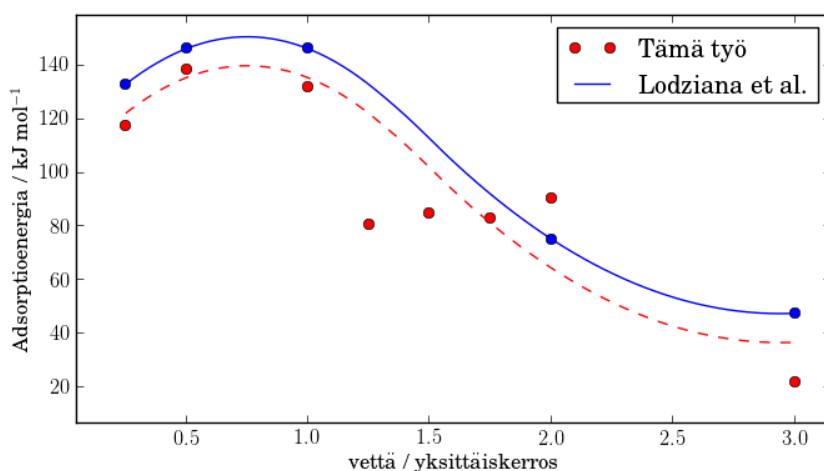
Al₂O₃ esiintyy paljaana oksidipintana vain korkeissa lämpötiloissa ja alhaisissa paineissa. Oksidipinta on hyvin reaktiivinen ja adsorboi itseensä voimakkaasti muun muassa vettä. Kokeellisista tuloksista voidaan havaita pinnalle muodostuvien hydroksidiryhmien olevan adsorption kannalta merkittävässä asemassa.³

Elliott ja Greer huomioivat pinnan hydratoitumisen korvaamalla ylimmän Al₂O₃-kerroksen Al(OH)₃-kerroksella. He totesivat pinnan olevan termodynaamisesti stabiili, mutta jättivät entropoiset vaikutukset huomiotta.^{29,30} Tämänkaltaisen *gibbsiitti*-pinta on tasainen ja siltä löytyy kahdenlaisia hydroksidiryhmiä: vertikaalisia ja horisontaalisia. Horisontaalisten hydroksidiryhmien hapen vapaa elektronipari tekee siitä otollisen paikan TMA:n kaltaisen Lewis-hapon adsorptiolle. Tämä voidaan havaita muun muassa pinnalle määritetystä Fukui-funktiosta (kuva 4.17). Aluminahydroksidista koostuva pinta ei kuitenkaan ole termodynaamisesti stabiili.

Veden adsorptiota aluminalla on tutkittu paljon^{31,58,61–63}. Ehkä kattavimman tutkimuksen esittelivät Lodziana *et al.*³¹ Työssään Lodzianan ryhmä tutki veden adsorptiota aluminalle useassa kerroksessa ja totesivat ensimmäisen yksittäiskerroksen adsorboituvan dissosiativisesti. Tämän jälkeen vesi adsorboituu molekulaarisesti, jolloin adsorptioenergia laskee huomattavasti. Toinen yksittäiskerros sitoutuu vielä voimakkaasti, mutta kolmannen kerroksen sidosener-

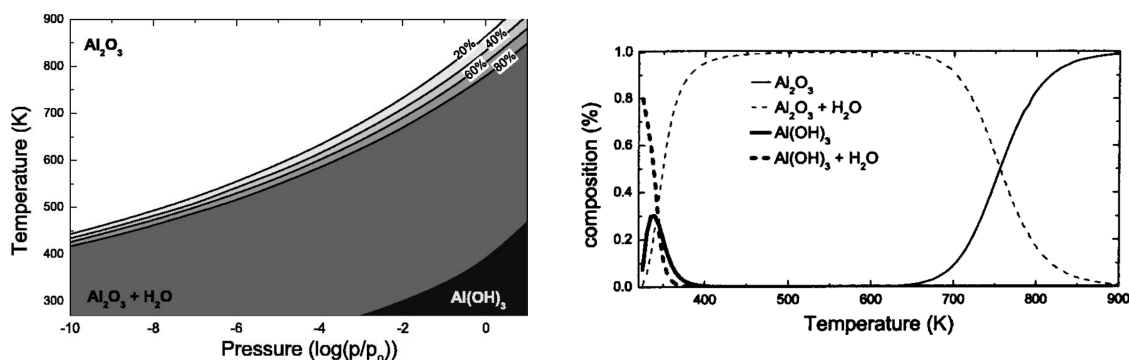
gia ei enää poikkea juuri höyrystyslämmöstä. Yksittäiskerrokseksi artikkelissa määriteltiin vesimolekyyli / alkeiskoppi. Lodzianan *et al.* työ toistettiin ja tulokset ovat hyvin yhdenmukaiset (kuva 4.3)

Gibbsiittipinnan OH-konsentraatio on noin $24 \mu\text{mol m}^{-2}$. Yhden yksittäiskerroksen peittämän hydratoituneen pinnan pintakonsentraatio on noin $16 \mu\text{mol m}^{-2}$. Aluminan kokeellisesti määritetty pintakonsentraatio ALD-prosessissa on noin $15 \mu\text{mol m}^{-2}$ ¹⁰. Hydratoituneen Al_2O_3 hydroksidikonsentraatio on hyvin lähellä kokeellista pitoisuutta, kun taas gibbsiittipinnan pitoisuus on noin 60 % liian suuri.



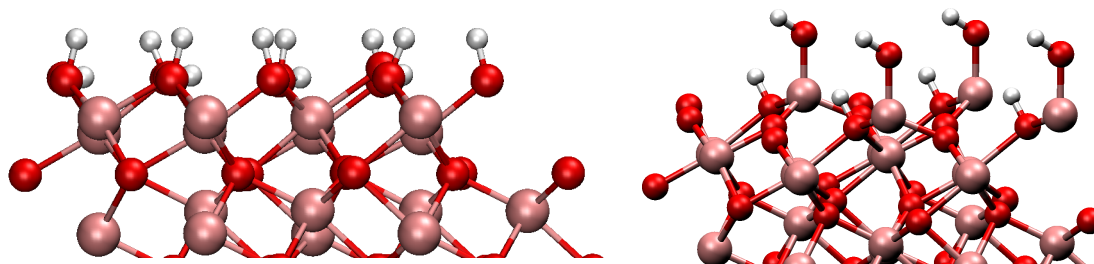
Kuva 4.3: Adsorptioenergia vesikerroksen paksuuden funktiona. Yksittäiskerros (neljä dissosiatii-visesti adsorboitunutta vesimolekyyliä) sitoutuu voimakkaimmin, tämän jälkeen adsorptioenergia lähtee voimakkaaseen laskuun. Kuvaan hahmoiteltu käyrä ainoastaan havainnollistaa tulosten yhdenmukaisuutta.³¹

Lodzianan *et al.* analyysi osoittaa, ettei gibbsiittipintaa esiinny prosessiolosuhteissa. Korkean prosessilämpötilan (100- 300 °C) ja alhaisen veden osapaineen (muutama tuhat pascalia) vuoksi pinnalla esiintyy dissosiatii-visesti adsorboitunutta vettä (kuva 4.4).



Kuva 4.4: Aluminan pinta koostuu prosessiolosuhteissa (25 - 350°C) adsorboituneesta vedestä. Gibbsiittipinta lakkaa olemasta termodynaamisesti stabiili jo hyvin korkeissa paineissa ja alhaisissa lämpötiloissa. Vasemmanpuoleisessa kuvaajassa näkyy pinnan suhteellinen koostumus veden osapaineella $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{ atm}$. Oikeanpuoleisessa kuvaajassa näkyy pinnan koostumus paineen ja lämpötilan funktiona.³¹

Dissosiatiiivisesti adsorboitunut vesi muuttaa hieman pinnan rakennetta. Kuvassa 4.5 näkyvät sekä gibbsiitti- että hydratoitunut aluminapinta. Gibbsiittipinta on hyvin tasainen, mutta hydratoituneella pinnalla adsorboitunut vesi rikkoo hieman pinnan profiilia ja hydroksidiryhmiä esiintyy kahdessa tasossa. Ylemmät ryhmät ovat vapaampia steerisistä vuorovaikutuksesta, koska ne nousevat muun pinnan yläpuolelle.



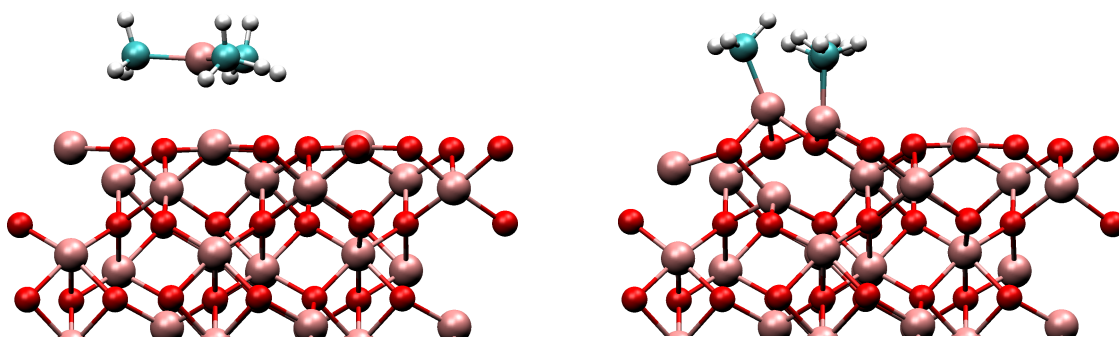
Kuva 4.5: Vasemmalla niin sanottu gibbsiitti- eli $\text{Al}(\text{OH})_3$ -pinta. Pinnalla näkyy kahdenlaisia hydroksidiryhmiä vedyn orientaatiosta riippuen: vertikaalisia ja horisontaalisia. Pinta on varsin tasainen verrattuna oikeanpuoleiseen hydratoituneeseen pintaan, jossa adsorboitunut vesi rikkoo pinnan profiilin.

Adsorptio puhtaalle aluminalle

Alumiinioksidi on muiden metallioksidien tapaan hyvin reaktiivinen, joten veden adsorption lisäksi työssä tarkasteltiin myös TMA:n adsorptiota puhtaalle aluminalle. Elliott ja Greer tutkivat²⁷ TMA:n adsorptiota aluminalle vastakkaise-

na ääripäänä ylihydratoituneelle gibbsiittimallilleen ja pitivät sitä mahdollisena reaktiopolkuna prosessissa. TMA:n adsorptio osoittautuu erittäin voimakkaaksi ja TMA dissosioituu spontaanisti adsorboituessaan. Adsorboituneet metyyliiryhmät voisivat periaatteessa diffuntoitua pinnalla ja reagoida sittemmin pinnan hydroksidiryhmien kanssa.

Adsorboituessaan TMA:n alumiini sitoutuu pinnan happeen ja kaksi metyyli-ryhmää sitoutuvat ympäröiviin alumiineihin (kuva 4.6). Adsorptioenergia puhtaalle aluminalle on -3,26 eV adsorboitunutta TMA-molekyyliä kohti. Metyyliiryhmän diffuusio pinnalla osoittautuu kuitenkin melko hitaaksi. Negatiivisesti varautunut metyyliiradikaali joutuu diffuntoitumaan pinnan happiryhmien ylitse, minkä vuoksi diffuusiovalli on melko korkea 0,92 eV.



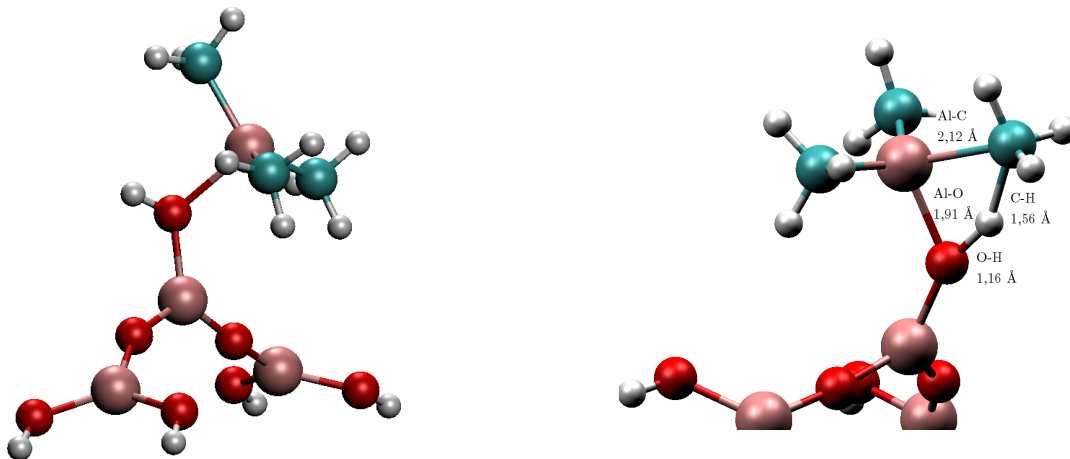
Kuva 4.6: Adsorptio puhtaalle aluminalle. Vasemmalla näkyy lähtögeometria, jonka optimointi johtaa trimetyyliinialumiinin dissosiatiiviseen adsorptioon.

4.3 Widjajan ja Musgraven klusterimalli

Reaktiomekanismi klusterimallissa on varsin suoraviivainen: trimetyyli-alumiini adsorboituu klusterin keskimmäisen alumiinin hydroksidiryhmään. Tämän jälkeen metyyliiryhmä vastaanottaa hydroksidiryhmän protonin ja irtoaa metaanina. TMA-klusteri-sidos kuvaa trimetyyli-alumiinin adsorptiota ja sidosenergia on noin 0,71 eV. Ligandinvaihtoreaktion siirtymätila näkyy kuvassa 4.7. Siirtymätila on noin 0,61 eV korkeammalla energialla adsorboituneeseen tilaan nähden ja lopputuotteet noin 0,91 eV alempana.

Klusterimallin siirtymätila on samanlainen kuin pintamalleissakin (kuva 4.20). Klusterimallissa reaktioon osallistuvat atomit ovat täysin vapaita liikkumaan eikä muiden pinta-atomien steerinen vuorovaikutus pääse häiritsemään. Tämän perusteella voisi olettaa klusterimallin aliarvioivan siirtymätilan aktivaatioenergiaa,

mutta osoittautuu kuitenkin ettei klusterimallin aktivaatioenergia ole kokeilluista malleista alhaisin. Tämä viittaa vuorovaikutukseen pinnan ja reaktiopaikan välillä.



Kuva 4.7: Klusteriin kiinnittynyt trimetyylialumiini ja ligandinvaihtoreaktion siirtymätila ja sidospituudet. TMA:n sidosenergia klusteriin on noin 0,71 eV ja aktivaatioenergia ligandinvaihtoreaktiolle on noin 0,61 eV.

Trimetyylialumiinin adsorption jälkeen klusterimallia käytettiin vesipulssin aikana tapahtuvien reaktioiden tutkimiseen. Vesipulssia kuvattiin yksittäisillä vesimolekyyleillä. Ensimmäisen vesimolekyylin adsorptioenergiaksi dimetyylialumiiniin määritettiin -0,58 eV. Metyyliiryhmän ja veden protonin väliselle ligandinvaihtoreaktiolle määritettiin aktivaatioenergiaksi 0,46 eV ja reaktioenergiaksi -0,84 eV. Reaktio veden kanssa on klusterimallin mukaan siis kiivaampi kuin ensimmäisen metyylin irtoaminen adsorptiossa.

Jatkoreaktio toisen veden kanssa osoittautui hitaammaksi: aktivaatioenergia nousi viimeisen metyyliiryhmän reagoidessa 0,61 eV. Tulos on havaittavissa kokeellisesti.¹¹ Vesipulssin aikana metaania muodostuu kahden prosessin, hitaan ja nopean, seurauksena. Tämän perusteella voisi toisen metyyliiryhmän vapautumisen olettaa olevan toista hitaampi. Adsorptio- ja reaktioenergiat reaktiossa olivat -0,68 eV ja -0,65 eV.

Klusterimallin tulokset löytyvät taulukosta 4.1, jossa on esitetty myös Widjajan ja Musgraven tulokset. Tulokset eroavat vesireaktion osalta toisistaan, mutta ovat pääosin hyvin yhdenmukaiset. Widjajan ja Musgraven käyttämä klusteri oli tosin ensimmäisessä vesireaktiossa pienempi.

Yleisesti ottaen klusterimalli on riittämätön kuvaamaan monimutkaista pintareaktiota, koska pieni kaasufaasiklusteri ei luonnollisestikaan kykene kuvaamaan reaktiopaikan ja muun pinnan välistä vuorovaikutusta. Mallin puutteellinen kuva pin-

Taulukko 4.1: Klusterimallista määritettyjen reaktiopolkujen stationääripisteiden arvot elektronivoltteina verrattuna Widjajan ja Musgraven tuloksiin. Reaktiot 1a - 2b on esitetty aiemmin kohdassa 2.3.1.

Energia / eV	Adsorptioenergia	Aktivaatioenergia	Lopputila
Reaktio 1a			
Widjaja ²⁶	-0,61	0,52	-1,09
Tämä työ	-0,71	0,61	-0,91
Reaktio 2a			
Widjaja	-0,57	0,70	-0,91
Tämä työ	-0,58	0,46	-0,84
Reaktio 2b			
Widjaja	-0,74	0,91	-0,56
Tämä työ	-0,68	0,61	-0,65

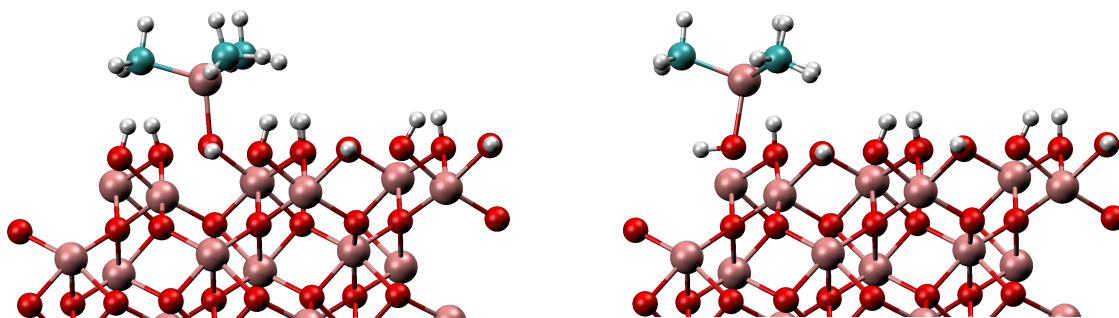
nasta tekee rakenteista ja geometrioista liian joustavia eikä siinä esiinny niitä jännitteitä, joita vastaavasti laajempi pintamalli kykenee huomioimaan. Vaikka klusterimalli tuottaakin muun muassa prosessin jälkimmäisen vaiheen vesireaktioille suhteellisesti oikeankaltaiset reaktiovallit, kokonaisvaltaisen kuvan saamiseksi on prosessia syytä tarkastella kattavamman pintamallin avulla.

4.4 Elliottin ja Greerin pintamalli

Gibbsiittipinta koostuu ylös- ja vaakatasoon suuntautuneista hydroksidiryhmistä. Vahvimman adsorptiosidoksen trimetyylialumiini muodostaa horisontaalisen ryhmän hapen kanssa. Adsorptiosidoksen vahvuus on 0,72 eV. Mahdollista reaktiomekanismia etsittiin tutkimalla ligandinvaihtoreaktioita kaikkien viereisten hydroksidiryhmien kanssa.

Reaktiomekanismia etsittäessä osoittautui kuitenkin, ettei horisontaalinen hydroksidiryhmä kykene luovuttamaan protoniaan TMA:n metyyli-ryhmälle. Reaktiovallit viereisten hydroksidiryhmien kanssa olivat myös hyvin korkeat. TMA:n on kulkeuduttava viereiseen vertikaaliseen hydroksidiryhmään voidakseen vastaanottaa hydroksidiryhmän protonin.

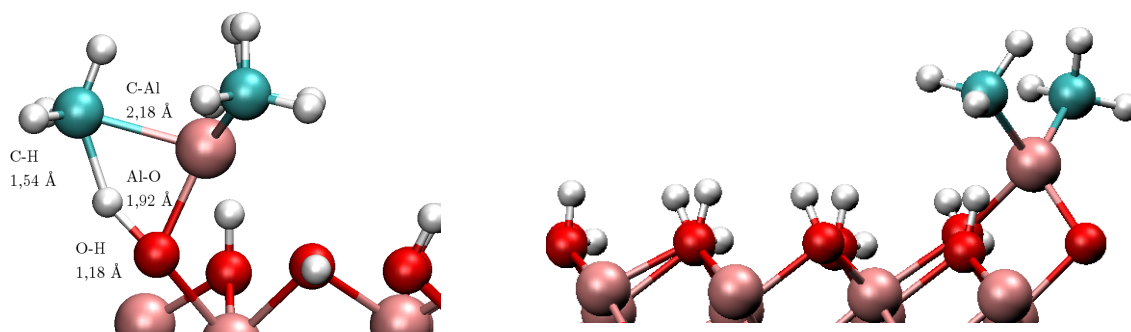
Löydetty reaktiopaikka on 0,1 eV korkeammalla energialla kuin horisontaalinen hydroksidiryhmä, joten adsorptio suoraan reaktiopaikkaan on mahdollista. Energiavalli horisontaalisen ja vertikaalisen ryhmän välillä on melko korkea, noin 0,59 eV. Kaksi eri adsorptiokonfiguraatiota näkyvät kuvassa 4.8.



Kuva 4.8: Kuvassa ovat adsorptiogeometriat gibbsiittipinnalla. Vasemmalla näkyy globaaliminimi potentiaalienergiapinnalla, jossa alumiini on sitoutunut pinnan horisontaaliseen hydroksidiryhmään. Oikealla näkyy reaktiopaikka, jossa varsinainen dissosiaatioreaktio tapahtuu. Reaktiopaikassa TMA painaa vertikaalisen hydroksidiryhmän vedyn horisontaaliseen asentoon. Koska vety on luonnostaan vertikaalisessa asennossa se ”suoristuu” ja pääsee kosketuksiin metyyliryhmän kanssa. Trimetyylialumiinin tasomaisen muoto vääristyy adsorption seurauksena, jolloin O-Al-C sidoskulmat ovat suuruudeltaan noin 105 - 111°.

Reaktio 1 – ligandinvaihtoreaktiot pinnan kanssa

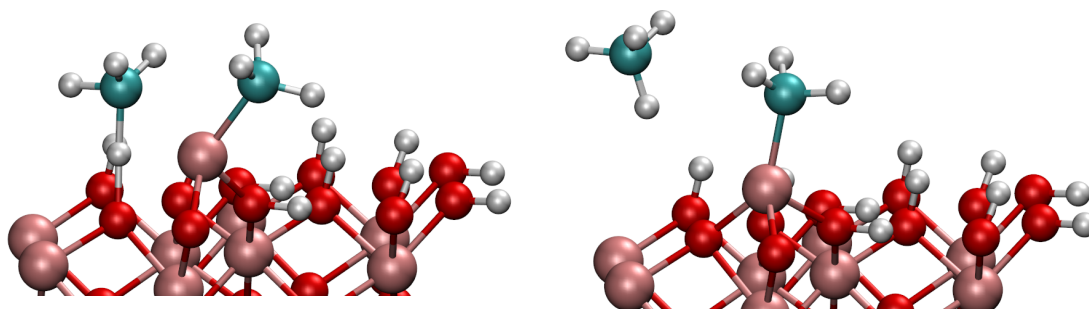
TMA:n sitoutuessa vertikaaliseen hydroksidiryhmään, protoni joutuu painumaan horisontaaliseksi. Hydroksidiryhmä kykenee luovuttamaan protoninsa TMA:lle, koska protonilla on jo luonnostaan affiniteetti orientoitua ylöspäin toisin kuin horisontaalisen ryhmän vedyllä. Ligandinvaihtoreaktion aktivaatioenergia on 0,78 eV. Metyyliryhmän irrottua TMA:n alumiini koordinoituu kahteen happeen. Stabiili lopputila tekee reaktiosta hyvin eksotermisen ja reaktioenergia on -1,21 eV. Siirtymä- ja lopputila näkyvät kuvassa 4.9.



Kuva 4.9: Vasemmalla siirtymätila gibbsiittipinnalla ja oikealla DMA:n konfiguraatio reaktion lopussa. Sidospituudet ovat hieman suuremmat kuin klusterimallissa ja hydratoituneella pinnalla.

Toisin kuin klusterimallissa, gibbsiittipinnalla jatkoreaktio on mahdollinen. TMA:n ”dissosioitumisaste” eli $\text{CH}_3\text{:Al}$ -suhde korreloi voimakkaasti pinnan

hydroksidikonsentraation kanssa, joten jatkoreaktion voi olettaa olevan suosiollinen. Koska dimetyyli-alumiini on sitoutunut kahteen happeen, jatkoreaktiota tutkittiin edellisen reaktion loppukonfiguraatiosta. Oletus reaktion suotuisuudesta osoittautuu pitävän paikkansa sillä löydetyn reaktiopolon aktivaatioenergiaksi määritettiin 0,74 eV. Reaktiossa DMA vastaanottaa protonin viereiseltä hydroksidiryhmältä. Ligandinvaihtoreaktion lopuksi monometyyli-alumiini on koordinoitunut kolmeen happeen (kuva 4.10). Stabiilin lopputilan reaktioenergia on -1,15 eV.



Kuva 4.10: Vasemmalla siirtymätila toiselle ligandinvaihtoreaktiolle gibbsiittipinnalla. Hiili-vety-sidos on huomattavasti lyhyempi kuin ensimmäisessä reaktiossa (1,33 Å vs. 1,54 Å) kun taas happi-vety-sidos on huomattavasti pidempi (1,32 Å vs. 1,18 Å).

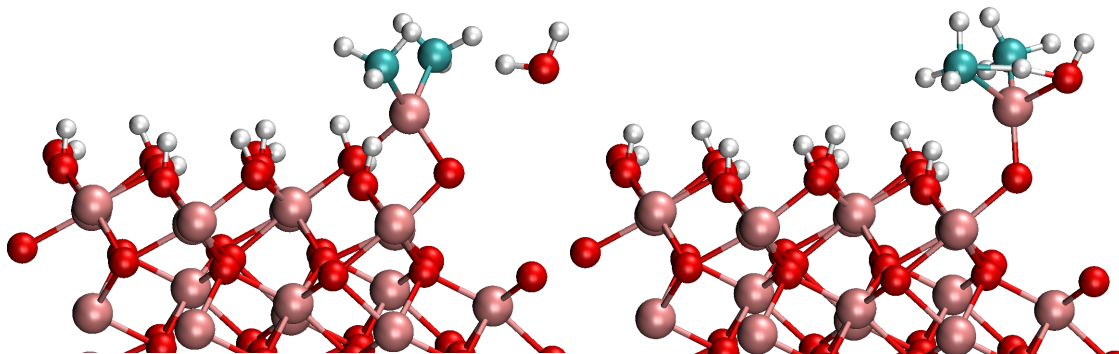
Toisin kuin Elliott ja Greer esittävät, ei työssä havaittu dimetyyli-alumiinin osalta tarvetta uudelleenjärjestymiselle. Elliottin ja Greerin tutkimuksessa metyyliä luovuttanut dimetyyli-alumiini oli sitoutunut yhteen happeen ja he havaitsivat DMA:n siirtyvän tästä konfiguraatiosta kahden happiatomin väliselle happisillalle. Tulos on luultavasti artefakti heidän käyttämästään sidosehtoihin perustuvasta menetelmästä siirtymätilan löytämiseksi. Tässä työssä NEB-menetelmällä etsityn reaktiopolon päätepistessä DMA oli jo valmiiksi koordinoitunut kahteen happiatomiin.

Reaktio 2 – ligandinvaihtoreaktiot vesipulssin aikana

Elliott ja Greer eivät tutkineet vesipulssia vaan keskittyivät ainoastaan TMA:n reaktioihin pinnan kanssa. Tämän vuoksi vesireaktioita ei voida verrata suoraan kirjallisuuteen.

Jatkoreaktiota tarkasteltiin dimetyyli-alumiinin ja veden välisenä ligandinvaihtoreaktiona, kuten muuallakin kirjallisuudessa^{18,26}. Gibbsiittipinnalla vesimolekyylin on mahdollista hyökätä useasta eri suunnasta. Alhaisin aktivaatioenergia löydettiin veden hyökätessä metyyli-ryhmien välistä kuvan 4.11 mukaisesti. Veden adsorptio-

energiaksi dimetyylialumiiniin määritettiin -0,30 eV. Ligandinvaihtoreaktiolle veden ja DMA:n välillä määritettiin 0,83 eV:n reaktiovali. Reaktioenergia oli vastaavasti -1,22 eV.



Kuva 4.11: Dimetyylialumiinin reaktio veden kanssa. Vesi hyökkää DMA:han metyyliryhmien välistä. Siirtymätilaa varten (vasen puoli) DMA:n alumiini nousee pinnasta, jolloin toinen Al–O-sidos, joka DMA:lla alussa on, katkeaa. Reaktion aktivaatioenergia on 0,83 eV. Lopuksi DMA:n alumiini asettuu jälleen pinnan happisillalle.

Vesireaktion energiavalli gibbsiittipinnalla on hieman korkeampi kuin toisen ligandinvaihtoreaktion. Tämä on hieman yllättävä tulos, koska vesireaktion tulisi olla melko kiivas. Gibbsiittipinnan reaktiopolkujen aktivaatioenergiat ovat olleet kaiken kaikkiaan melko korkeita, mikä luultavasti johtuu ahtaasta reaktiopaikasta. Gibbsiittipinnan tasaisuuden vuoksi TMA:n metyyliryhmien ja pinnan hydroksidiryhmien välille syntyy steeristä vuorovaikutusta, minkä vuoksi reaktioenergiat ovat gibbsiittipinnalla korkeammat kuin klusterimallissa tai hydratoituneella pinnalla. Steerinen vuorovaikutus TMA:n ja pintaryhmien välillä ei esimerkiksi klusterimallissa ole mahdollista, koska pintarakennetta kuvaavat ryhmät ovat hyvin kaukana reaktiopaikasta.

Gibbsiittipinnalla tapahtuvien reaktioiden tulokset näkyvät taulukossa 4.2, jossa ovat myös kirjallisuudessa esitetyt tulokset.

4.5 Hydratoitunut pintamalli

Adsorboitunut vesi tuo puhtaalle aluminalle kahdenlaisia hydroksidiryhmiä. Dissosioitunut vesi luovuttaa toisen vedyistään pinnan hapelle, ja vajaa vesimolekyyli muodostaa pinnalle ylemmän hydroksidiryhmän. Steerisen esteen vuoksi adsorptio on mahdollista ainoastaan tähän ylempään hydroksidiryhmään. Adsorptiolämpö hydratoituneelle pinnalle on -0,65 eV. Hydroksidiryhmän ollessa muusta pinnasta

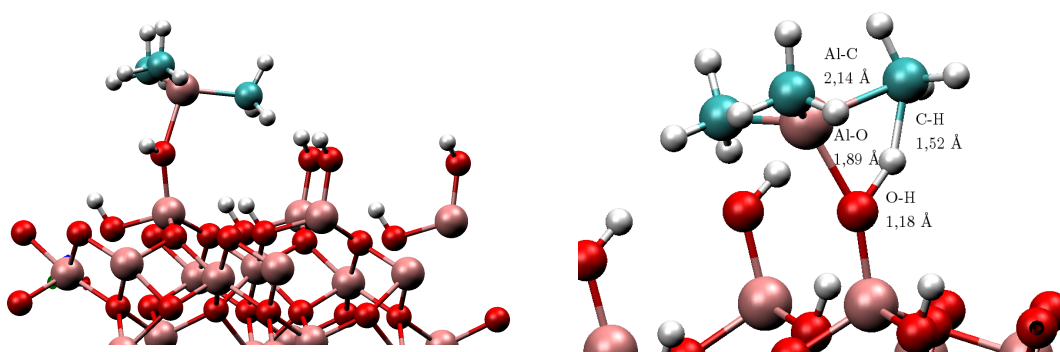
Taulukko 4.2: Gibbsiittipinnalla tapahtuvien reaktioiden adsorptio-, aktivaatio- sekä reaktioenergiat. Tuloksia on verrattu Elliottin ja Greerin²⁷ sekä Elliottin ja Pinton²⁸ tuloksiin.

Energia / eV	Adsorptioenergia	Aktivaatioenergia	Lopputila
Reaktio 1a			
E & G	-0,7	?	-1,2
E & P	-0,9	0,9	-1,9
Tämä työ	-0,72	0,79	-1,21
Reaktio 1b			
Tämä työ	–	0,74	-1,15
Reaktio 2a			
Tämä työ	-0,30	0,83	-1,22

erillään ei reaktiopaikka ole yhtä ahdas kuin gibbsiittipinnalla, jossa kaikki hydroksidiryhmät ovat samassa tasossa (kuva 4.12).

Reaktio 1 – ligandinvaihtoreaktiot pinnan kanssa

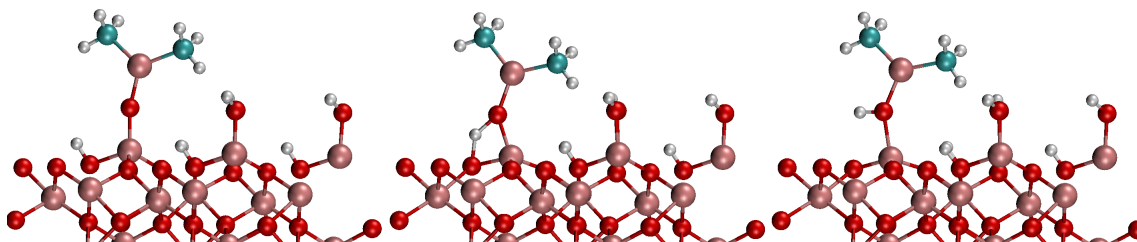
Ligandinvaihtoreaktio hydratoituneella pinnalla on varsin suoraviivainen: TMA:n metyyliiryhmä vastaanottaa protonin adsorptiohapelta. Koska hydroksidiryhmä on pinnasta erillään, ei reaktiossa esiinny steeristä vuorovaikutusta viereisten atomien kanssa ja aktivaatioenergia on huomattavasti alhaisempi kuin gibbsiittipinnalla: aktivaatioenergia on vain 0,35 eV. Ero gibbsiittipintaan on merkittävä: olettaen taajuustekijän reaktioissa samaksi, on suhteellinen ero reaktionopeusvakioissa 200 °C lämpötilassa 41000-kertainen ja 300 °C 6400-kertainen. Huoneenlämpötilassa ero on jopa 19 miljoonakertainen. Tämä ero kaventuu kuitenkin huomioitaessa nollapistevärähtely (taulukko 5.1).



Kuva 4.12: Vasemmalla adsorboitunut trimetyylialumiini hydratoituneella pinnalla. Adsorboitunut vesi muodostaa pinnan alumiinin kanssa kovalenttisen sidoksen ja nostaa alumiiniatomin ylös pinnasta. Näin yhdessä 2×2 -alkeiskopissa on neljä pinnasta kohonnuttua hydroksidiryhmää ja neljä pinnan tasalla olevaa alempaa hydroksidiryhmää. Oikealla puolella näkyy ligandinvaihtomekanismin siirtymätila sekä sidospituudet. Sidospituudet ovat siirtymätilassa hydratoituneella pinnalla hieman lyhyemmät kuin gibbsiittipinnalla.

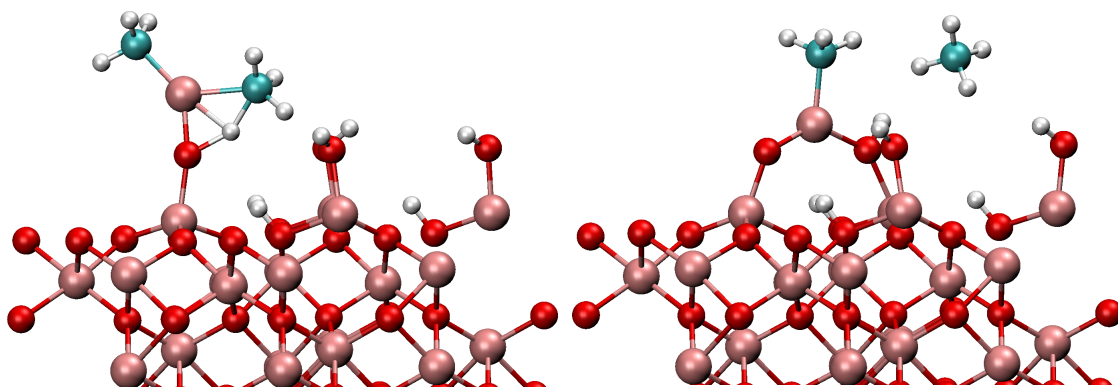
Kokeellisesti TMA:n on havaittu jatkavan ligandinvaihtoreaktiota pinnalla. Pinnan hydroksidikonsentraation ollessa noin 9 OH/nm^2 on kokeelliseksi $\text{CH}_3\text{:Al}$ -suhteeksi mitattu noin 1,5. Trimetyylialumiini luovuttaa siis keskimäärin puolitoista ligandia adsorptiossa. Tämän perusteella jatkoreaktion voi olettaa olevan miltei yhtä kiivas kuin ensimmäisenkin ligandinvaihdon.

Hydratoituneella pinnalla jatkoreaktio on kuitenkin hieman hankalampi kuin gibbsiittipinnalla. Koska viereiset hydroksidiryhmät ovat varsin kaukana, kasvaa siirtymätilan energia hyvin suureksi O-Al(CH₃)₂-ryhmän taipuessa pinnalla kohti pinnan muita hydroksidiryhmiä. Lukuisia mahdollisia reaktiopolkuja tutkittiin, mutta niiden aktivaatioenergian arvioitiin olevan suurempi kuin 1 eV, joten polkuja ei laskettu loppuun asti. Protoninsa luovuttanut adsorptiohappi kykenee kuitenkin vastaanottamana alemmalla hydroksidiryhmältä vedyn kuvan 4.13 mukaisesti. Protoninsiirron reaktiovalliksi määritettiin 0,54 eV.



Kuva 4.13: Protonin siirtyminen alemmalla hydroksidiryhmältä ylemmälle vaatii 0,54 eV aktivaatioenergiaa. Reaktioenergia on 0,02 eV.

Toinen metyyliiryhmä voisi nyt irrota samalla mekanismilla kuin ensimmäinenkin. Osoittautuu kuitenkin, ettei metyyliiryhmän luovuttanut monometyyialumiini ole stabiili vaan ”kaatuu” pinnalle ja lähtee sitoutumaan viereisten hydroksidiryhmien kanssa (kuva 4.14) aivan kuten aiemminkin tutkituissa reaktiomekanismeissa. Toisen ligandin irtoamisessa siirtymätilan energia kasvaa jopa 1,40 eV asti. Reaktio on kuitenkin eksoterminen reaktioentalpian ollessa -0,69 eV.



Kuva 4.14: Dimetyylialumiinin ligandinvaihtoreaktio pinnalla. Vasemmalla kuva siirtymätilasta, joka on 1,40 eV korkeammalla potentiaalienergiapinnalla kuin lähtötila. Oikealla lopputila, jossa monometyyialumiini on sitoutunut kahteen hydroksidiryhmään.

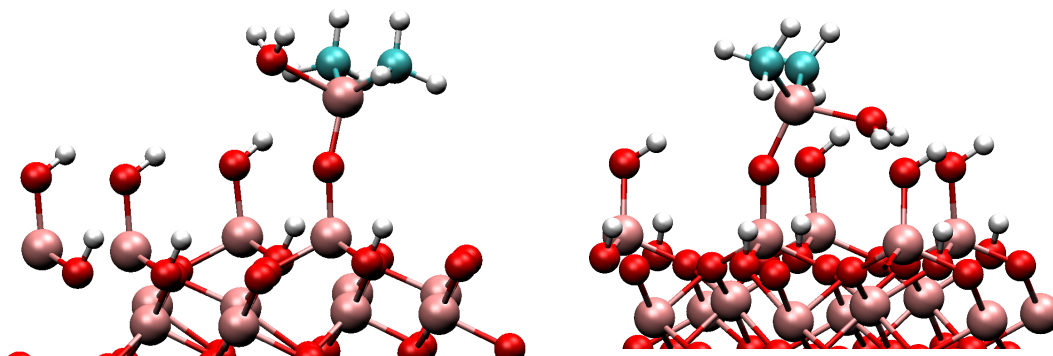
Reaktio 2 – ligandinvaihtoreaktiot vesipulssin aikana

Vesipulssia tarkasteltiin hydratoituneella pinnalla perusteellisemmin kuin gibbsiittipinnalla, koska hydratoitunut pinta on realistisempi malli todellisesta, prosessio-olosuhteissa esiintyvistä pinnasta.

Ligandinvaihtoreaktioita veden kanssa tarkasteltiin edellisten mallien tapaan dimetyylialumiinin ja veden välisenä reaktiona. Vesireaktioissa adsorboitunut alumiini säilyy kolmesti koordinoituneena eikä sitoudu lopussa pinnan hydroksidiryhmien kanssa. Toisin kuin gibbsiittipinnalla, hydratoituneella pinnalla dimetyylialumiinin aktivaatioenergia on hyvin alhainen (kuva 4.15). Ligandinvaihtoreaktiossa energiavalli on vain 0,43 eV. Stabiilimpi lähtökonfiguraatio on hanakampi reagoimaan: mikäli vesimolekyyli muodostaa vetysidoksia viereisten hydroksidiryhmien kanssa, aktivaatioenergia kasvaa 0,97 eV:iin (kuva 4.15 oikeapuoli). Reaktioenergia nopeammassa reaktiossa oli -0,88 eV.

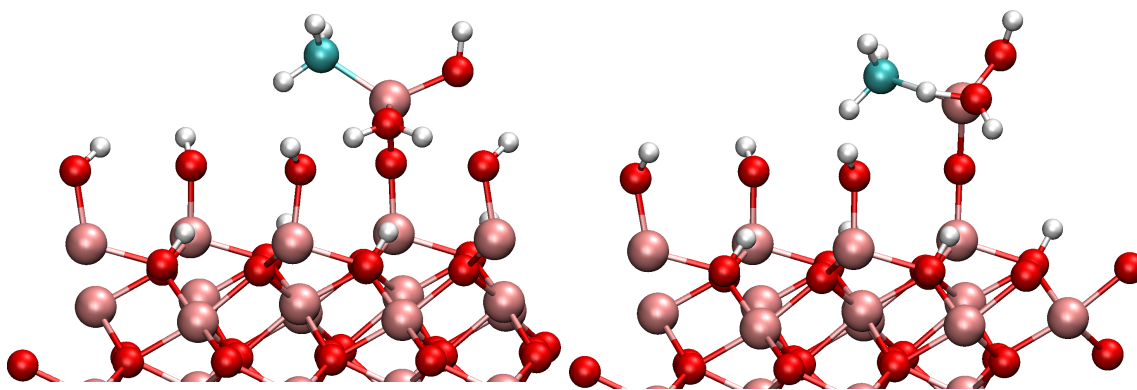
Useampien vesimolekyylien vaikutusta varten tutkittiin myös ligandinvaihtoreaktiota kahdella vesimolekyyllä. Toinen vesimolekyylistä oli sitoutunut dimetyylialumiinin alumiiniin kuvan 4.15 oikeanpuolen mukaisesti ja toinen molekyyli hyökkäsi vastakkaiselta puolelta. Toinen molekyyli inhiboi reaktiota ja

ylimääräisen vesimolekyylin läsnäolo kasvatti aktivaatioenergian 0,63 eV:iin. Toinen vesimolekyyli selvästikin vain jäykisti mekanismia, joskin stabiilimpi lopputila useammalla Al–O-sidoksella kasvatti reaktioenergian -0,88 eV:sta -1,30 eV:iin.



Kuva 4.15: Dimetyylialumiinin ligandinvaihtoreaktio veden kanssa. Reaktion aktivaatioenergiaksi määritettiin vasemmanpuoleiselle lähtötilalle 0,43 eV. Oikeanpuoleisessa kuvassa vesi on muodostanut vetysidoksia viereisten hydroksidiryhmien kanssa ja aktivaatioenergia on huomattavasti korkeampi.

Jatkoreaktiota veden kanssa myös tutkittiin (kuva 4.16). Jatkoreaktion aktivaatioenergian todettiin olevan huomattavasti korkeampi kuin ensimmäinen ligandinvaihtoreaktio. Toisessa ligandinvaihtoreaktiossa aktivaatioenergia kasvaa 1,03 eV:iin. Mekanismi on vain heikosti eksotermisen reaktioenergialla -0,19 eV. Sama tulos saatiin aiemmin myös klusterimallissa ja se on havaittavissa kokeellisesti.¹¹



Kuva 4.16: Vasemmalla toisen ligandinvaihtoreaktion lähtötilanne ja oikeapuolella siirtymätila.

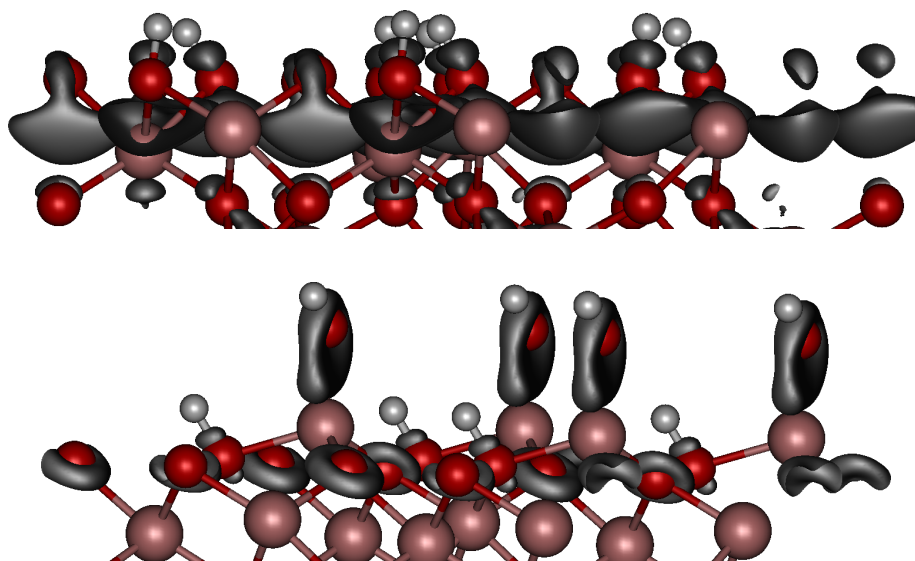
4.6 Pintamallien erot reaktiivisuudessa

Lodziana *et al.* osoittivat, että gibbsiittipintaa realistisempi kuvaus Al_2O_3 -pinnasta prosessiolosuhteissa on hydratoitunut pinta. Pintareaktiot $\text{TMA-H}_2\text{O}$ -prosessissa ovat varsin kiivaita, joten alkeisreaktioiden energiavallien täytyy olla melko alhaisia. On siis järkeenkäypää, että reaktiopolkujen minimienergiapolut ovat kauttalinjan alhaisempia hydratoituneella kuin gibbsiittipinnalla. Erot pintojen reaktiivisuudessa täytyisi pystyä kuitenkin selittämään.

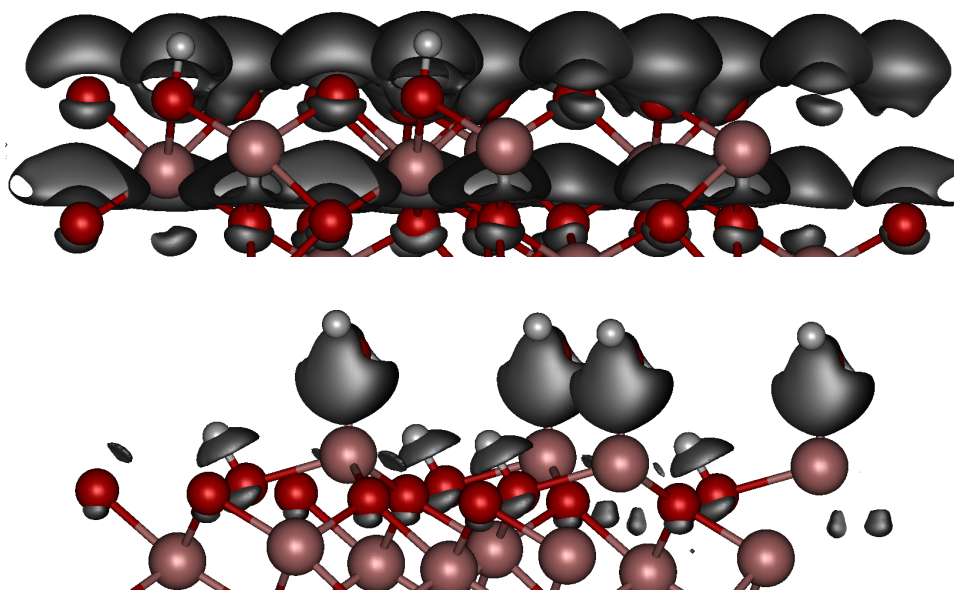
Pinnan elektronirakenne

Tarkastelemalla muutoksia pinnan elektronitiheydessä muuttamalla systeemin kokonaisvarausta, voidaan pinnan elektronirakenteesta paikantaa reaktiiviset kohdat, erityisesti HOMO- ja LUMO-orbitaaleja vastaavat alueet. Elektronitiheyden muutosta kuvataan Fukui-funktiolla (kappale 3.6). Fukui-funktioista määritetyt pinnat, jotka kuvaavat HOMO- ja LUMO-orbitaaleja, näkyvät kuvissa 4.17 ja 4.18.

Koska trimetyylialumiini on Lewis-happo, se reagoi voimakkaasti HOMO-orbitaalien kanssa. Vertaamalla pintojen HOMO-orbitaaleja keskenään havaitaan, että hydratoituneella pinnalla HOMO-orbitaali lokalisoituu voimakkaasti hydroksidiryhmien hapelle. Gibbsiittipinnalla HOMO-orbitaali sitä vastoin delokalisoituu koko pinnan alueelle.



Kuva 4.17: Graafinen representaatio Fukui-funktiosta gibbsiitti- (ylempi) ja hydratoituneella pinnalla. Gibbsiittipinnalla HOMO-orbitaali on jakautunut tasaisesti pitkin koko pintaa. Hydratoituneella pinnalla $|\psi^{HOMO}(\vec{r})|^2$ on keskittynyt pääasiassa hydroksidiryhmien hapeille. Gibbsiittipinnalla testivaruudesta suurempi osuus keskittyy pintaosaan kuin hydratoituneella pinnalla.



Kuva 4.18: Fukui-funktion avulla approksimoitu $|\psi^{LUMO}(\vec{r})|^2$ gibbsiitti- (yllä) ja hydratoituneella pinnalla. Kuten HOMO-orbitaalinkin kanssa, myös LUMO on lokalisoituneempi hydroksidiryhmiin hydratoituneella pinnalla ja vastaavasti delokalisoitunut gibbsiittipinnalla.

Orbitaalien jakautumista voidaan tarkastella paremmin tutkimalla systeemin elektronitiheyttä Bader-analyysin avulla^{54,55}. Bader-analyysissä atomit määritellään elektronitiheyden avulla omiin tilavuuksiinsa. Tilavuus määritellään atomia ympäröivän pinnan avulla, jossa elektronitiheys saavuttaa miniminsä. Tällä tavoin voidaan määrittää jokaiselle atomille ”kuuluva” elektronitiheys. Fukui-funktion tapauksessa tarkastellaan systeemiin lisätyn testivarauksen aiheuttaman elektronitiheysmuutoksen jakautumista atomien kesken. Tätä muutosta kutsutaan keskitetyksi Fukui-funktioksi $f_{v,N}^{\pm,\alpha}$ atomilla α .

Määrittämällä pinta karkeasti vain ylimmäksi atomikerrokseksi (atomit kuvissa 4.17 ja 4.18), voidaan tarkastella kvantitatiivisia eroja pintojen elektronirakenteissa. Paljaalla aluminalla testivarauksesta 31,6 % sijaitsee pinnalla. Vastaavat luvut ovat 32,5 % gibbsiittipinnalla ja 41,6 % hydratoituneella aluminalla.

Hydratoituneella pinnalla pinnan keskitetystä Fukui-funktiosta 67,3 % kuuluu ylimmille hydroksidiryhmille. HOMO-orbitaalia kuvaava $f_{v,N}^-(\vec{r})$ -funktio on siis erittäin lokalisoitunut hydroksidiryhmille. Gibbsiittipinnalla keskitetyn Fukui-funktion osuus pinnalla on paitsi pienempi, myös hydroksidiryhmien osuus on pienempi. Testivarauksesta 51,9 % kuuluu hydroksidiryhmille. Fukui-funktio on lokalisoitunut vahvemmin adsorptiossa reaktiivisempiin horisontaalisiin hydroksidiryhmiin. Nämä ryhmät jakavat 31,2 % pinnan testivarauksesta.

Vaikka erot elektronirakenteessa saattavat olla syynä reaktiivisuuseroihin pintojen välillä, ei tämä kuitenkaan ole havaittavissa suoraan adsorptiosta. Molemmilla pinnoilla TMA:n sidospituudet ovat jotakuinkin yhtäsuuret: Al–O-sidos on noin 2,0 Å ja Al–C-sidokset myös noin 2,0 Å. Hydratoituneella pinnalla (samoin myös klusterilla) Al–O-sidos on hieman pidempi (2,04 Å) kuin gibbsiittipinnalla (1,99 Å). Ero sidospituudessa kuitenkin häviää TMA:n siirryttyä reaktiopaikalle gibbsiittipinnalla.

Lopputiloissa suurin ero pintojen välillä on Al–O-sidoksissa, koska gibbsiittipinnalla alumiini on kahdestikoordinoitunut kahteen happiatomiin (sidospituudet 1,81 ja 1,93 Å). Hydratoituneella pinnalla ja klusterimallilla yksinkertaisesti koordinoituneen alumiinin sidos on lyhyempi (1,72 Å). Myös Al–C-sidokset ovat hieman lyhyemmät (1,97 Å, gibbsiittipinnalla 2,01 Å).

Varauksensiirto

Bader-analyysin avulla voidaan jokaiselle atomille määrittää osittaisvaraus. Osittaisvaraus saadaan atomin nimellisvarauksen ja atomikohtaisen tilavuuden sisältämän elektronitiheyden erotuksena. Erityistä varauksensiirtoa reaktiokohdan ja ympäröivän pinnan välillä ei ole osittaisvarauksista havaittavissa. Merkittäviä

Taulukko 4.3: Osittaisvaraukset reaktioiden eri vaiheissa. Arvot on taulukoitu gibbsiittipinta / hydratoitunut pinta. OH tarkoittaa pinnan reaktioon osallistuvaa hydroksidiryhmää. Gibbsiittipinnan arvot on määritetty reaktiopaikan konfiguraatiosta. Punaisella merkitty irtoavan metyyliryhmän hiili ja hydroksidiryhmän protoni.

Varaukset / e	Lähtötila	Siirtymätila	Lopputila
TMA Al	2,31 / 2,30	2,33 / 2,32	2,37 / 2,30
TMA C ₁	-0,845 / -0,791	-0,606 / -0,785	-0,170 / -0,194
TMA C ₂	-0,758 / -0,798	-0,753 / -0,774	-0,795 / -0,826
TMA C ₃	-0,755 / -0,757	-0,817 / -0,826	-0,754 / -0,862
OH: O	-1,489 / -1,464	-1,540 / -1,534	-1,663 / -1,651
OH: H	0,594 / 0,606	0,465 / 0,475	0,045 / 0,033

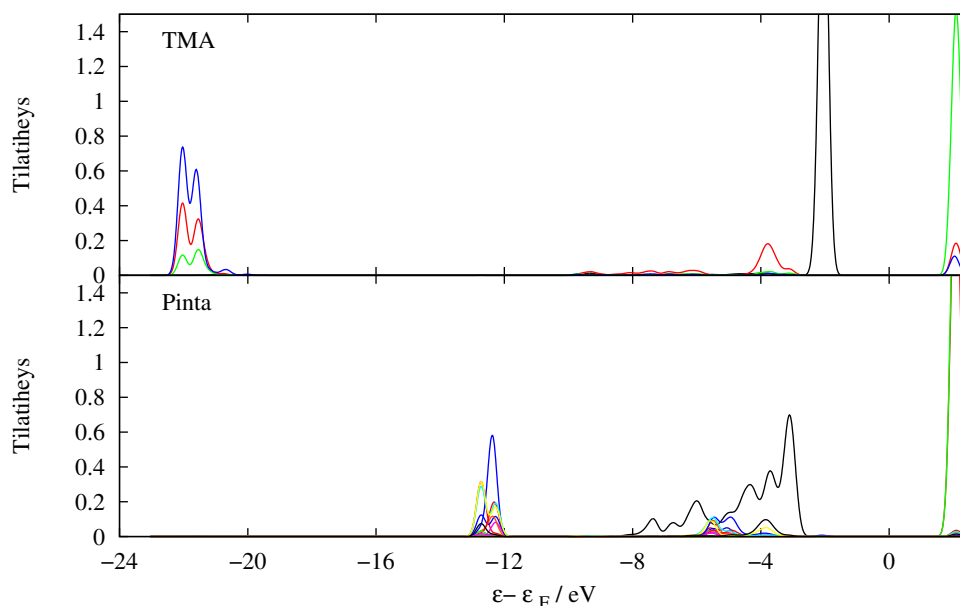
eroja osittaisvarauksissa gibbsiitti- ja hydratoituneen pinnan välillä ei myöskään ole havaittavissa.

Al₂O₃ koostui molemmissa ionisidoksella sitoutuneista Al- ja O-ioneista, joiden osittaisvaraukset olivat keskimäärin noin +2,52 ja -1,68. Adsorboituneen TMA:n alumiinin varaus oli hieman matalampi, noin +2,30. Metyyliiryhmien hiilet vastavasti ovat negatiivisesti varautuneita osittaisvarauksella -0,73 - -0,83. Taulukossa 4.3 ovat TMA:n sekä reaktioon osallistuvan hydroksidiryhmän osittaisvaraukset. Molemmilla pinnoilla ligandinvaihtoreaktio tapahtuu negatiivisen metyyliiryhmän ja positiivisen hydroksidiryhmän protonin välillä. Reaktiossa irtoavan metyyliiryhmän hiilen osittaisvaraus kasvaa ja vastaavasti irtoavan vedyn osittaisvaraus vähenee. Lopputuotemetaanissa osittaisvaraukset ovat käytännössä nolliä.

Osittaisvarauksissa ei ole havaittavissa minkäänlaista varauksensiirtoa reaktion aikana pinnan ja adsorbantin välillä. Tarkastelemalla tilatiheyksiä voidaan adsorptiosidoksen kuitenkin todeta olevan takaisinluovuttava. Tällöin TMA-pintasidoksessa TMA samalla sekä luovuttaa että vastaanottaa elektroneja. Tämä nähdään tarkasteltaessa tilatiheyttä, jolloin ei-miehitetyille orbitaaleille ilmestyy elektroneja (kuva 4.19). Pinnalla sidoksen muodostus nähdään myös miehittämättömien tilojen osittaisesta täyttymisestä. Takaisinluovuttava adsorptiosidos on havaittavissa molemmilla pinnoilla.

Geometriset syyt

Siirtymätilojen geometrioissa ei ole merkittäviä eroja eri pintojen välillä. Reaktio-mekanismit ovat kohtalaisen suoraviivaisia ja sidospituudet siirtymätiloissa ovat samojen reaktioiden kesken jotakuinkin yhtä pitkiä. Gibbsiittipinnalla aktivaatio-energiat ovat korkeammat kautta linjan ja sidospituudet odotetusti hieman pi-

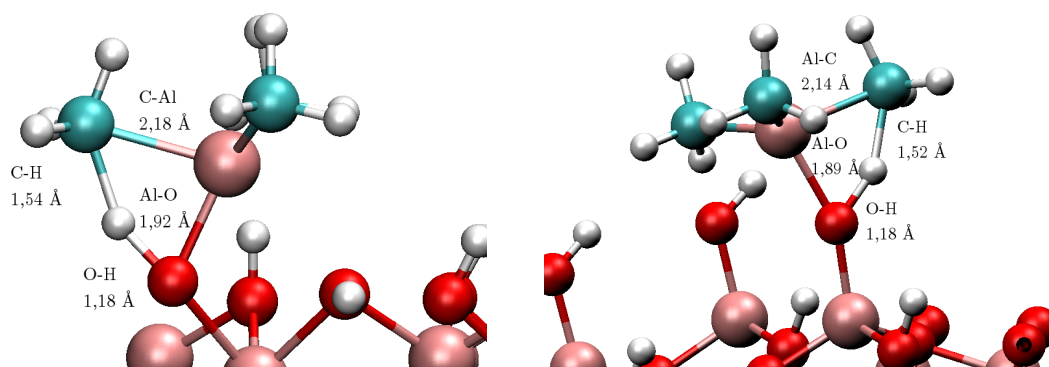


Kuva 4.19: Kuvassa energiatilatiheys gibbsiittipinnalla. Yllä systeemin aaltofunktio projisoituna TMA:n orbitaaleille ja alla vastaavasti pinnan tiloille. Kuvassa ylin miehitetty tila on piirretty mustalla, miehittämättömät tilat vastaavasti värillisinä käyrinä. Energiatilat on ilmoitettu suhteessa Fermi-tasoon.

dempä. Kuvassa 4.20 näkyvät ensimmäisen ligandinvaihtoreaktion siirtymätilat molemmilla pinnoilla sekä reaktioon osallistuvien atomien sidospituudet.

Suurin syy kahden pintamallin välillä tuntuu olevan pintojen geometriaerot. Taisaisella gibbsiittipinnalla TMA:n metyyliryhmien ja pinnan hydroksidiryhmien väliset etäisyydet ovat lyhyempiä ja tästä seuraava elektronitiheyksien välinen repulsiivinen vuorovaikutus luo pinnalle jännitteitä. Hydratoituneella pinnalla vastaavaa steeristä vuorovaikutusta ei esiinny. Hydratoituneella pinnalla hydroksidiryhmä, johon TMA adsorboituu, on noin 2,5 Å pinnan yläpuolella. Hydratoituneella pinnalla TMA:n metyyli- ja pinnan hydroksidiryhmien välinen etäisyys (C–O-etäisyys) on noin 4 Å, lyhimmillään 3,6 Å. Gibbsiittipinnalla etäisyys on lyhimmillään 3,0 Å ja keskimäärin 3,6 Å.

Kuvassa 4.21 näkyy elektronitiheyspinnat gibbsiitti- ja hydratoituneella pinnalla. Gibbsiittipinnalla elektronitiheys osin peittyy viereisten hydroksidiryhmien kanssa ja on luultavasti syy, minkä takia siirtyminen alkutilasta siirtymätilaan vaatii enemmän energiaa kuin hydratoituneella pinnalla.



Kuva 4.20: Vasemmalla siirtymätila gibbsiittipinnalla ja oikealla siirtymätila hydratoituneella pinnalla ensimmäisessä ligandinvaihtoreaktiossa TMA-pulssin aikana. Siirtymätilassa gibbsiittipinnalla kaikki sidokset ovat venyneet pidemmiksi kuin hydratoituneella pinnalla, mikä selvästikin johtaa korkeampaan siirtymätilan energiaan.

4.7 Käytetyn mallin rajoitteet

Jotta monimutkaista ALD-prosessia olisi mahdollista lähestyä, täytyy siitä koota malli. Mallin on oltava samalla sekä systeemiä muistuttava että yksinkertainen. Tässä työssä on monimutkaista systeemiä pelkistetty moneen otteeseen ja on aiheellista sekä kerrata käytetyt oletukset että keskustella niiden oikeutuksesta.

Työssä kuvattiin TMA-H₂O-prosessin alkeisreaktioita yksittäisellä TMA-molekyylillä Al₂O₃-pinnalla. Kokeellisesti ALD-prosessit noudattavat Langmuirin kinetiikkaa. Näin ollen on perusteltua olettaa etteivät adsorptiopaikat merkittävästi vuorovaikuta toistensa kanssa, jolloin yksittäisen adsorbantin tarkastelu on perusteltua. Suoritettujen laskujen perusteella näyttää kuitenkin siltä, ettei TMA luovuta helposti toista metyyliryhmäänsä, vaikka kokeellisesti metaania vapautuu TMA-pulssin aikana enemmän kuin yhden ligandin verran. On mahdollista, että useampien metyyliryhmien irtoamiseen vaikuttavat myös viereiset adsorbantit, ainakin välillisesti.

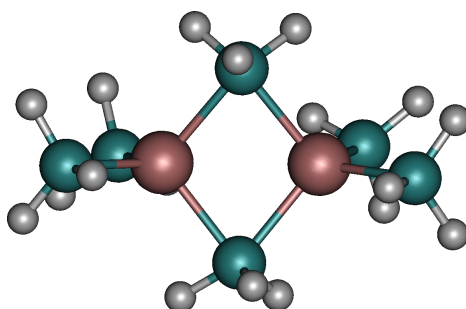
Pintana laskuissa käytettiin tasaista Al₂O₃-pintaa. Pinnan tasaisuus on idealisaatio todellisesta pinnasta, joka aina kuitenkin sisältää askelmia ja muita ”epäpuhtauksia”. Askelmien kaltaisten ei-ideaalisuuksien on todettu^{64,65} olevan keskeisessä asemassa muun muassa metallipintojen reaktiivisuuden kannalta, koska ali-koordinoituneiden kulma-atomien valenssielektronit ovat korkeammalla energialla kuin muualla pinnalla. Pinnan askelmaisuus voi ajaa kasvuprosessin tapahtumaan saarekkeiden kautta. Askelmaisuuden huomioiminen on kuitenkin työläs prosessi eikä ole oleellista työn preliminääriluonteen takia.

TMA:n adsorboituessa pinnalle pintaan oletettiin sitoutuvan ainoastaan yksi



Kuva 4.21: Vasemmalla puolella adsorboituneen TMA:n elektronitiheyspinta hydratoituneella pinnalla ja oikealla puolella TMA:n tiheyspinta gibbsiittipinnalla. Gibbsiittipinnalla TMA:n metyyliryhmät ovat noin $0,5 \text{ \AA}$ lähempänä pinnan hydroksidiryhmiä verrattuna vastaavaan konfiguraatioon hydratoituneella pinnalla, joten pääasiallinen syy pintojen eroon reaktiivisuudessa on steerinen vuorovaikutus gibbsiittipinnalla.

TMA-molekyyli. Todellisuudessa TMA kuitenkin esiintyy kaasufaasissa dimeerinä^{66–68} (kuva 4.22). Tämän takia tässä työssä – pintalaskujen ohella – tarkasteltiin myös dimeeriä sekä alustavasti sen asemaa adsorptiossa. Dimeerillä on kohtalaisen korkea sidosenergia (tässä työssä sidosenergiaksi määritettiin $0,77 \text{ eV}$, mikä on sopusoinnussa muualla⁶⁷ esitettyjen tulosten kanssa). Dimeerin adsorptiota aluminalle tarkasteltiin muutaman laskun verran eikä dimeerin itsessään havaittu muodostavan hydratoituneen pinnan kanssa adsorptiosidosta. Trimetyylialumiini adsorboituu elektronivajaan alumiiniatominsa kautta, joka on dimeerissä suojattu metyyliryhmillä. Jotta dimeerin dissosiativista adsorptiota voitaisiin tarkastella olisi laskentakoppia kasvatettava ainakin 2×2 -mitoista 3×3 -suuruusluokkaan. Tällöin suuri molekyyli mahtuisi laskentakoppiin vuorovaikuttamatta itsensä kanssa. Adsorptiolaskut olivat kuitenkin hyvin raskaita tämän kokoiselle systeemille.



Kuva 4.22: Berthomieu *et al.* esittämä rakenne trimetyylialumiini-dimeerille.⁶⁷ Dimeerin sidosenergia on $0,77 \text{ eV}$.

Dimeerin vaikutusta adsorptioon on vaikea arvioida *a priori*. Molekyylin sidosenergia on korkeahko eikä monomeerien assosiaatiossa esiinny pientäkään energiaa. Dimeerirakenne jätettiin lopulta huomioimatta, koska muuallakin kirjallisuudessa oli näin tehty. Työn keskeinen tavoite oli toistaa muualla esitetyt mallit TMA–H₂O-prosessista sekä verrata tuloksia realistisempaan pintamalliin.

TMA-pulssin lisäksi tarkasteltiin vesipulssin aikaisia reaktioita adsorboituneen TMA:n kanssa. Adsorboitunut TMA oli laskuissa luovuttanut vain yhden ligandin. Vesipulssin kuvaamiseen käytettiin yksittäisiä vesimolekyylejä kuten klusterimal-lissakin. Yksittäinen molekyyli on kuitenkin vaillinainen kuva vesipulssista. Pulssia olisi mahdollista kuvata myös esimerkiksi molekyylidynamiikan avulla. Esimerkiksi Mukhopadhyay *et al.*¹⁸ kuvasivat vesipulssia Born–Oppenheimer molekyylidynaa-miikalla HfO₂-pinnalla ja havaitsivat staattisista laskuista määritettyjen reaktio-vallien eroavan huomattavasti dynaamisesta systeemistä. Tarkkojen reaktioener-gioiden määrittämiseksi yksittäisten molekyylien käyttö on paitsi välttämätöntä myös tässä systeemissä perusteltu pelkistys: koska metyyli-ryhmä sekä irtoava me-taani ovat molemmat melko poolittomia yhdisteitä, ei veden solvataatiolla ole yhtä suurta merkitystä kuin poolisempien ligadien (Mukhopadhyay *et al.* tapauksessa kloridin) kohdalla.

Edellämainitut rajoitteet ovat osaltaan ylitsepääsemättömiä, mutta osa on mah-dollista korjata tarkastelemalla systeemiä laaja-alaisemmin kuin tässä työssä on tehty. Mahdollisia korjausehdotuksia käsitellään luvussa 5.

Luku 5

Yhteenveto

Tässä työssä laskettiin kirjallisuudessa esitettyjen reaktiopolkujen energetiikkaa trimetyylialumiini–vesi ALD-prosessille soveltaen tiheysfunktionaaliteoriaa. Tavoitteena oli verrata kahta kirjallisuudessa esitettyä pintamallia, jolla Al_2O_3 -pinnan hydroksidirakenne voitaisiin huomioida. Toinen oli aiemmin kirjallisuudessa ALD-prosessin kuvaamiseen käytetty $\text{Al}(\text{OH})_3$ -pinta (gibbsiittipinta) ja toinen dissosiatiivisesti adsorboituneesta vedestä koostuva hydratoitunut Al_2O_3 -pinta.

Lodziana *et al.* olivat esittäneet hydratoituneen pinnan olevan aluminan (0001)-pinnoista stabiilein prosessiolosuhteissa. Lisäksi pinnan hydroksidikonsentraatio on yhdenmukainen prosessiolosuhteiden kanssa toisin kuin aiemmin esitetyissä laskennallisessa ALD-kirjallisuudessa. Reaktiomekanismien ja -energetiikan määrittäminen tällä realistisemmalla pintamallilla paikkaisi aukon jo muutenkin vajavaisessa laskennallisessa ALD-tutkimuksessa.

Tässä työssä toistettiin aiemmin kirjallisuudessa esitetyt TMA– H_2O -prosessista esitetyt julkaisut sekä Lodziana *et al.* laskut veden adsorptiolle Al_2O_3 . Määritettyjen tulosten havaittiin olevan yhdenmukaiset kirjallisuudessa esitettyjen tulosten kanssa. Tämän lisäksi määritettiin TMA– H_2O -prosessin alkeisreaktioiden reaktiopolkua ja -energetiikkaa hydratoituneella pinnalla.

Pintojen elektronirakenteiden todettiin eroavan toisistaan huomattavasti. Hydratoituneella pinnalla keskitetyt Fukui-funktiot lokalisoituivat pinnan ylemmille hydroksidiryhmille, joihin TMA adsorboitui ja joiden kanssa ensimmäinen ligandinvaihtoreaktio tapahtui. Vastaavasti gibbsiittipinnalla Fukui-funktio delokalisoitui koko pinnalle. Hydroksidiryhmille lokalisoitunut osuus keskitetystä Fukui-funktiosta oli suhteessa pienempi kuin hydratoituneella pinnalla. Paras adsorptio- paikka, eli gibbsiittipinnan horisontaalinen hydroksidiryhmä, oli kuitenkin ennustettavissa Fukui-funktion avulla.

Alkeisreaktioita tutkittiin kahdessa osassa, joista toinen kuvasi alkeisreaktioita TMA-pulssin ja toinen vesipulssin aikana. Ensimmäisessä reaktiosarjassa tarkasteltiin TMA:n adsorptiota ja TMA:n ligandinvaihtoreaktioita pinnan hydroksidiryhmien kanssa, jolloin trimetyylialumiini luovuttaa yhden metyyliryhmistään vapauttaen metaania. Toisessa reaktiosarjassa tarkasteltiin pinnalle adsorboituneen dimetyylialumiinin ligandinvaihtoreaktioita veden kanssa. Alhaisimpien minimienergiapolkujen ääriarvopisteet on kerätty taulukkoon 5.1. Taulukossa ovat myös nollapiste-energialla korjatut arvot.

Adsorptiolämmöksi hydratoituneella pinnalla määritettiin -0,65 eV ja gibbsiittipinnalla -0,72 eV. Molemmilla pinnoilla adsorption todettiin tapahtuvan takaisin luovutuksen kautta, jolloin TMA luovutti adsorptiossa elektroneja pinnan hapelle, mutta myös vastaanotti niitä pinnalta. TMA:n alumiinin osittaisvarauksen todettiin hieman kasvavan adsorptiossa. Osittaisvarauksista nähtiin myös ensimmäisen ligandinvaihtoreaktion tapahtuvan molemmilla pinnoilla negatiivisesti varautuneen metyyliryhmän hiilen ja positiivisesti varautuneen hydroksidiryhmän protonin välillä. Erillistä varauksensiirtoa systeemissä ei osittaisvarauksissa havaittu minkään reaktiopulun aikana.

Laskuissa käytettiin Perdew–Burke–Ernzerhofin vaihto- ja korrelaatiofunktionaaleja. PBE ei sisällä lainkaan empiirisiä parametreja ja on suosittu yleisfunktionaali. Tiheysfunktionaaliteorialla määritetyt tulokset ovat kuitenkin herkkiä käytetylle funktionaalille ja tätä varten laskettuja tuloksia verrattiin vielä muutamaa muuhun funktionaaliin. Eri funktionaaleilla lasketut energiat ensimmäiselle TMA-pulssin aikaiselle ligandinvaihtoreaktiolle ovat taulukossa 5.2. Tulokset ovat keskenään hyvin yhteneväisiä ja suurin ero johtunee siitä, ettei eri funktionaaleilla laskettuja konfiguraatioita erikseen optimoitu.

Gibbsiittipinnalla TMA:n ligandinvaihtoreaktioiden aktivaatioenergiat olivat melko korkeita. Ensimmäisen ligandinvaihtoreaktion aktivaatioenergiaksi määritettiin 0,79 eV ja seuraavan metyylin irtoamiselle 0,74 eV. Näiden tulosten mukaan siis jälkimmäinen metyyliryhmä irtoaa mahdollisesti hieman helpommin kuin ensimmäinen, olettaen että reaktioiden taajuustekijät ovat jotakuinkin yhtä suuret. Kokeellisesti TMA:n dissosioitumisasteen on havaittu kasvavan lineaarisesti pinnan hydroksidikonsentraation funktiona, joten on sinänsä järkeenkäypää, että ylihydratoituneella gibbsiittipinnalla TMA dissosioituu helposti.

TMA:n todettiin adsorboituvan gibbsiittipinnalla parhaiten horisontaaliseen hydroksidiryhmään, mutta reaktiopolkua etsittäessä havaittiin, ettei ligandinvaihtoreaktio ole mahdollinen kyseisestä adsorptiopaikasta. Sen sijaan TMA:n todettiin reagoivan paremmin sitoutuessaan vertikaaliseen hydroksidiryhmään, jolloin OH-ryhmän vety joutuu taipumaan pinnan suuntaisesti. Koska vedyllä on luontainen affiniteetti vertikaaliseen asentoon on TMA:n metyyliryhmän helpompi

Taulukko 5.1: Alhaisimpien minimienergiapolkujen stationääripisteiden arvot elektronivolteina eri reaktioille. Suluissa ilmoitettu nollapistevärähtelyllä korjattu lukema. Reaktiolämpö on erotus lähtötilan ja lopputilojen energioista, $\Delta E = (E_f - E_i)$. TMA:n adsorptioenergia $\text{Al}(\text{OH})_3$ - eli gibbsiittipinnalla on -0,72 eV ja $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ eli hydratoituneella pinnalla vastaavasti -0,65 eV.

	E_a / eV	ΔE / eV
Reaktio 1a $\parallel\text{-OH} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \parallel\text{-O-Al}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_4$		
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,79 (0,69)	-1,21 (-1,28)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,35 (0,38)	-0,99 (-0,87)
Klusteri	0,61	-0,91
Reaktio 1b $\parallel\text{-OH} + \parallel\text{-O-Al}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow (\parallel\text{-O})_2\text{-Al}(\text{CH}_3) + \text{CH}_4$		
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,74 (0,44)	-1,15 (-1,21)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,40 (1,30)	-0,69 (-0,54)
Reaktio 2a $\parallel\text{-O-Al}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \parallel\text{-O-Al}(\text{CH}_3)\text{OH} + \text{CH}_4$		
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,83 (0,79)	-1,22 (-1,23)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,43 (0,31)	-0,88 (-0,95)
Klusteri	0,46	-0,84
Reaktio 2b $\parallel\text{-O-Al}(\text{CH}_3)\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \parallel\text{-O-Al}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$		
$\text{Al}(\text{OH})_3$	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,03 (0,86)	-0,19 (-0,21)
Klusteri	0,68	-0,65

Taulukko 5.2: Eri funktionaaleilla määritetyt ääriarvopisteet TMA:n ensimmäiselle ligandinvaihtoreaktiolle gibbsiitti- ja hydratoituneella pinnalla. RPBE- ja revPBE-funktionaalit^{69,70} ovat PBE:hen esitettyjä korjauksia. BEEF-vdW⁷¹ on puoliempiirinen yleisfunktionaali, joka sisältää van der Waals -vuorovaikutukset Langreth–Lundqvist-mallin⁷² mukaisesti. Eri funktionaaleilla määritettyjä geometrioita ei erikseen optimoitu funktionaalikohtaisesti vaan pohjana käytettiin PBE:llä laskettuja konfiguraatioita.

Al(OH)₃	E_{ads} / eV	E_a / eV	ΔE / eV
PBE	-0,71	0,79	-1,21
LDA	-1,56	0,63	-1,00
RPBE	-0,27	0,86	-1,32
revPBE	-0,27	0,84	-1,31
BEEF-vdW	-0,92	0,90	-1,35
Al₂O₃ + H₂O			
PBE	-0,65	0,35	-0,95
LDA	-1,18	0,20	-0,58
RPBE	-0,39	0,41	-1,13
revPBE	-0,34	0,40	-1,13
BEEF-vdW	-0,85	0,50	-1,09

vastaanottaa hydroksidiryhmän protoni. Toisen ligandinvaihtoreaktion todettiin jatkuvan tästä suoraviivaisesti, toisin kuin muualla kirjallisuudessa on esitetty.

Hydratoituneella pinnalla reaktioenergiat olivat hyvin erilaisia. TMA:n todettiin adsorboituvan pinnan hydroksidiryhmän happeen ja vastaanottavan tältä protonin varsin suoraviivaisella mekanismilla. Tämän reaktion aktivaatioenergiaksi määritettiin 0,35 eV. Tulokset ovat hyvin sopusoinnussa kokeellisten tulosten kanssa, joiden perusteella TMA adsorboituu voimakkaasti pintaan ja luovuttaen metaania. Varsinaista eroa gibbsiitti- ja hydratoituneen pinnan välillä ei löydetty, mikä selittäisi yli 100 % eron aktivaatioenergioissa. Tähän arvellaan kuitenkin syyksi hydratoituneen pinnan vähemmän jäykkä rakenne, jolloin TMA:n siirtyessä alkutilasta siirtymätilaan ei TMA:lla ole steeristä vuorovaikutusta muiden pintaryhmien kanssa.

Päinvastoin kuin gibbsiittipinnan kohdalla, toisen metyyliiryhmän irtoamisen aktivaatioenergia osoittautui hydratoituneella pinnalla ensimmäistä reaktiota korkeammaksi, 1,40 eV. Kokeellisesti on havaittu, että hydratoitunutta pintaa vastaavalla hydroksidin pintakonsentraatiolla pinnalle adsorboitunut TMA on keskimäärin luovuttanut puolitoista metyyliiryhmää. Koska todellinen prosessi on varsin nopea, tulisi toisenkin reaktion aktivaatioenergian olla melko alhainen. Varsin korkea aktivaatioenergia johtunee väärästä mekanismista. Parempaa eli alhaisemman aktivaatioenergian reaktiomekanismia ei kuitenkaan tässä työssä lukuisista yrityksistä huolimatta löydetty.

Tulokset eivät noudata niin kutsuttua Brønsted–Evans–Polanyin lineaarisen vapaanenergian mallia⁷³, jonka mukaan reaktioenergian kasvaessa aktivaatioenergian tulisi laskea mikäli reaktiomekanismit ovat samankaltaisia. Tässä työssä määritetyt tulokset reaktioille ovat päinvastaisia: gibbsiittipinnalla reaktioenergiat ovat jonkin verran suurempia, mutta aktivaatioenergiat silti miltei kaksinkertaisia.

Alustavissa laskuissa, joita tässä työssä ei ole julkaistu, on tutkittu viereisten adsorbanttien mahdollista osuutta toisessa ligandinvaihtoreaktiossa. On mahdollista, että viereiset adsorbantit voisivat stabiloida siirtymätilaa, mutta tästä ei ole varsinaista varmuutta. Mitä ilmeisemmin toinen ligandinvaihto on kuitenkin todellisuudessa monimutkaisempi prosessi kuin tässä esitetty.

Vesipulssin aikana tapahtuvia reaktioita tutkittiin yksittäisten vesimolekyylien avulla. Gibbsiittipinnalla tutkittiin ainoastaan ensimmäistä ligandinvaihtoreaktiota pinnalla olevan dimetyylialumiinin kanssa. Tämän reaktion aktivaatioenergiaksi määritettiin 0,83 eV. Kuten TMA-pulssia kuvaavissa reaktiopoluissa, myös vesipulssin aktivaatioenergia on suurempi gibbsiittipinnalla kuin hydratoituneella pinnalla.

Hydratoituneella pinnalla dimetyylialumiinin ja veden välisten ligandinvaihtoreak-

tioiden aktivaatioenergian todettiin kasvavan TMA:n dissosiaatioasteen kasvaessa. Ensimmäisen reaktion aktivaatioenergiaksi määritettiin melko alhainen 0,43 eV ja toiselle yli kaksi kertaa suurempi 1,03 eV. Tämä on osin yhdenmukainen tulos kokeellisten havaintojen kanssa, sillä vesipulssin aikana vapautuvan metaanin on havaittu muodostuvan kahden prosessin seurauksena. Toinen prosessi on nopea ja toinen hidas, mistä voitane päätellä viimeisen metyylin irtoavan edellistä metyyliä hitaammin.

Määritetty energetiikka hydratoituneella pinnalla on sopusoinnussa kokeellisten tulosten kanssa ja löydetty reaktiopolut realistisemmalla pintamallilla eroavat monelta osin aiemmin kirjallisuudessa esitettyjen tulosten kanssa korjaten niissä esiintyviä puutteita.

Jatkotutkimusehdotukset

Trimetyyli-alumiini-vesi-prosessin keskeisimmät alkeisreaktiot hydratoituneella pinnalla on esitetty tässä työssä. Looginen jatkotutkimuskohde olisi parantaa tässä työssä esitettyjä tuloksia. Työssä käytetyn mallin rajoitteita on esitetty luvussa 4.7. Iso osa puutteista on teknisistä syistä mahdotonta korjata ja ovat laskennallisessa kemiassa yleisiä, kuten esimerkiksi vesipulssin tarkastelu yksittäisen molekyylin kautta. Kuten aiemmin luvussa 3.5 esitettiin, kunnollinen dynaaminen simulaatio veisi käytännössä ikuisuuden suorittaa tuottamatta kuitenkaan mitään todellista hyötyä. Joitain selkeitä puutteita tuloksissa kuitenkin on.

TMA-pulssin aikaisen toisen ligandinvaihtoreaktion esitetty mekanismi ei kuitenkaan ole optimaalinen. Koska kokeellisesti reaktion tiedetään tapahtuvan kohtalaisen nopeasti on tässä työssä määritetty aktivaatioenergia liian suuri. Reaktio-mekanismeissa saattavat olla osallisina viereisille hydroksidiryhmille adsorboituneet TMA-molekyylit tai jokin monimutkainen protoninsiirtoprosessi pinnalla, jolloin löydettyissä mekanismeissa esiintyvää ”kaatumista” ja tämän aiheuttamaa korkeaa aktivaatioenergiaa ei esiintyisi.

Myöskään suoraa syytä reaktiivisuuseroon kahden pintamallin väliltä ei löydetty. Eron esitettiin johtuvan ligandien ja pinnan hydroksidiryhmien välisestä steerisestä vuorovaikutuksesta gibbsiittipinnalla. Esitetty vuorovaikutus olisi kuitenkin hyvä kvantifioida tarkemmin. Tämä olisi mahdollista tehdä esimerkiksi elektronien lokalisointi funktion (electron localization function) avulla. Lisäksi pinta-adsorbanttisidoksen mahdollisia eroja eri pinnoilla olisi syytä tutkia yksityiskohtaisemmin kuin tässä työssä on tehty.

Al_2O_3 -ohutkalvon kasvua on tarkasteltu toistaiseksi ainoastaan tasaisella pinnalla. Todellisuudessa pinnalla esiintyy aina hieman epäideaalisuuksia. Askelmien on todettu aiemmin olevan erittäin reaktiivisia ja kasvuprosessin kokonaisvaltaisen kuvaamisen kannalta olisi oleellista tarkastella kasvuprosessia joillain askelmilla.

Jo lasketuista tuloksista voisi rakentaa termodynaamisen mallin, josta määritettyjä trendejä voisi verrata kokeellisiin trendeihin. Esimerkiksi lämpötilan vaikutusta ohutkalvon kasvuun voisi ennustaa. Vielä suoraviivaisempi tapa mallin validointiin

olisi verrata laskennallisesti määritettyjä tuloksia suoraan kokeellisiin tuloksiin. Kineettisiä mittauksia ALD-prosesseista ei kuitenkaan ole juuri esitetty. Helposti laskettavia suureita kuten reaktionopeusvakioita ei ole tällä hetkellä valitettavasti mahdollista verrata kokeelliseen dataan.

ALD:ssä tärkeimpiä makroskooppisia suureita ovat muun muassa ohutkalvon kasvunopeus. Tämänkaltaisten suureiden määrittäminen olisi mahdollista haravoimalla mahdollisimman tarkasti prosessin oleelliset reaktiopolut ja soveltamalla esimerkiksi kineettistä Monte Carloa kasvunopeuden määrittämiseksi. Joitain alustavia julkaisuja aiheen tiimoilta on juuri julkaistu⁷⁴. Tämänkaltaisten makroskooppisten suureiden määrittäminen on kuitenkin hyvin työlästä.

Laskennallisen työn lopullinen päämäärä on kuitenkin tuottaa ennusteita ja valistuneita hypoteeseja, joita kokeellinen luonnontiede voi vahvistaa tai kumota. TMA-H₂O-prosessi on kokeellisesti hyvin dokumentoitu eikä ole tänä päivänä yhtä ”kuuma” aihe kuin esimerkiksi HfO₂-ohutkalvot. Laskennallisen tutkimuksen kannalta olisi silti läpimurto saada ekstrapoloitua kvanttikemian tulokset makroskooppiseen maailmaan. Teoreettisten tulosten vertaaminen suoraan kokeelliseen dataan olisi erinomaisen tärkeää mallin ja menetelmän validoinnin kannalta. Koska TMA-H₂O-prosessi tunnetaan hyvin, olisi se teoreettisesta näkökulmasta ideaalinen verrokki laskennallisille tuloksille.

Kirjallisuutta

- [1] N Pinna ja M Knez. *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*. Wiley-VCH, 2012.
- [2] T Suntola ja J Antson. Method for producing compound thin films, 1977. US Patent 4,058,430.
- [3] R Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, 97(12):ss. 121301, 2005.
- [4] M Ahonen, M Pessa, ja T Suntola. A study of ZnTe films grown on glass substrates using an atomic layer evaporation method. *Thin Solid Films*, 65(3):ss. 301–307, 1980.
- [5] M Ritala ja J Niinistö. Industrial applications of atomic layer deposition. *ECS Transactions*, 25(8):ss. 641–652, 2009.
- [6] M Ritala, M Leskelä, J.-P Dekker, C Mutsaers, P. J Soininen, ja J Skarp. Perfectly conformal tin and al₂o₃ films deposited by atomic layer deposition. *Chemical Vapor Deposition*, 5(1):7–9, 1999.
- [7] S Shankar, H Simka, ja M Haverty. Density functional theory and beyond - opportunities for quantum methods in materials modeling semiconductor technology. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 20(6):s. 064232, 2008.
- [8] M Leskelä ja M Ritala. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films*, 409(1):ss. 138–146, 2002.
- [9] H Kumagai, M Matsumoto, Y Kawamura, K Toyoda, ja M Obara. Fabrication of multilayers with growth controlled by sequential surface chemical reactions. *Japanese journal of applied physics*, 33(part 1):ss. 7086–7089, 1994.

- [10] A. W Ott, J. W Klaus, J. M Johnson, ja S. M George. Al_2O_3 thin film growth on si(100) using binary reaction sequence chemistry (vol 292, pg 135, 1997). *Thin Solid Films*, 517(20):ss. 5950–5950, 2009.
- [11] C Soto ja W. T Tysoe. The reaction pathway for the growth of alumina on high surface-area alumina and in ultrahigh-vacuum by a reaction between trimethyl aluminum and water. *Journal of Vacuum Science Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 9(5):ss. 2686–2695, 1991.
- [12] C Soto, R Wu, D. W Bennett, ja W. T Tysoe. Infrared-spectroscopy of trimethylaluminum and dimethylaluminum chloride adsorbed on alumina. *Chemistry of Materials*, 6(10):ss. 1705–1711, 1994.
- [13] R. L Puurunen. Growth per cycle in atomic layer deposition: Real application examples of a theoretical model. *Chemical Vapor Deposition*, 9(6):ss. 327–332, 2003.
- [14] A.-M Uusitalo, T. T Pakkanen, M Kröger-Laukkanen, L Niinistö, K Hakala, S Paavola, ja B Löfgren. Heterogenization of racemic ethylenebis (1-indenyl) zirconium dichloride on trimethylaluminum vapor modified silica surface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 160(2):ss. 343–356, 2000.
- [15] R. L Puurunen. Growth per cycle in atomic layer deposition: a theoretical model. *Chemical Vapor Deposition*, 9(5):249–257, 2003.
- [16] M Alam ja M Green. Mathematical description of atomic layer deposition and its application to the nucleation and growth of hfo gate dielectric layers. *Journal of applied physics*, 94:3403, 2003.
- [17] M Siodmiak, G Frenking, ja A Korkin. Initial reactions in chemical vapor deposition of Ta_2O_5 from TaCl_5 and H_2O . an ab initio study. *Journal of Physical Chemistry a*, 104(6):ss. 1186–1195, 2000.
- [18] A. B Mukhopadhyay, C. B Musgrave, ja J. F Sanz. Atomic layer deposition of hafnium oxide from hafnium chloride and water. *Journal of the American Chemical Society*, 130(36):11996–12006, 2008.
- [19] Y Widjaja ja C Musgrave. Atomic layer deposition of hafnium oxide: A detailed reaction mechanism from first principles. *Journal of Chemical Physics*, 117(5):ss. 1931–1934, 2002.
- [20] E Vainonen-Ahlgren, E Tois, T Ahlgren, L Khriachtchev, J Marles, S Haukka, ja M Tuominen. Atomic layer deposition of hafnium and zirconium silicate thin films. *Computational Materials Science*, 27(1-2):ss. 65–69, 2003.

- [21] S. D Elliott. Atomic-scale simulation of ALD chemistry. *Semiconductor Science and Technology*, 27(7):s. 074008, 2012.
- [22] M. D Halls ja K Raghavachari. Atomic layer deposition growth reactions of Al_2O_3 on si (100)-2 1. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(13):ss. 4058–4062, 2004.
- [23] D.-H Kim, S.-B Baek, ja Y.-C Kim. Energy barriers for trimethylaluminum reaction with varying surface hydroxyl density. *Applied Surface Science*, 258(1):ss. 225–229, 2011.
- [24] M. D Halls, K Raghavachari, M. M Frank, ja Y. J Chabal. Atomic layer deposition of Al_2O_3 on h-passivated si: $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ surface reactions with h/si(100)-2 1. *Physical Review B*, 68(16):s. 161302, 2003.
- [25] L Lamagna, C Wiemer, M Perego, S Spiga, J Rodriguez, D. S Coll, M. E Grillo, S Klejna, ja S. D Elliott. Mechanisms for substrate-enhanced growth during the early stages of atomic layer deposition of alumina onto silicon nitride surfaces. *Chemistry of Materials*, 24(6):ss. 1080–1090, 2012.
- [26] Y Widjaja ja C Musgrave. Quantum chemical study of the mechanism of aluminum oxide atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 80(18):ss. 3304–3306, 2002.
- [27] S. D Elliott ja J. C Greer. Simulating the atomic layer deposition of alumina from first principles. *Journal of Materials Chemistry*, 14(21):ss. 3246–3250, 2004.
- [28] S. D Elliott ja H. P Pinto. Modelling the deposition of high-k dielectric films by first principles. *Journal of electroceramics*, 13(1-3):ss. 117–120, 2004.
- [29] S. D Elliott. First principles modelling of the deposition process for high-k dielectric films. *Electrochem.Soc.Proc.Vol*, 14:s. 231, 2003.
- [30] S. D Elliott. Predictive process design: a theoretical model of atomic layer deposition. *Computational materials science*, 33(1):ss. 20–25, 2005.
- [31] Z Lodziana, J Norskov, ja P Stoltze. The stability of the hydroxylated (0001) surface of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Chemical Physics*, 118(24):ss. 11179–11188, 2003.
- [32] D. J Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. Pearson Education, 1995.
- [33] D. B Cook. *Handbook of computational chemistry*. Oxford University Press Oxford, 1998.

- [34] T Helgaker, P Jørgensen, ja J Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons (New York), 2000.
- [35] J. C Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1):s. 57, 1930.
- [36] C. J Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [37] A. R Leach. *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson Education, 2001.
- [38] P. E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24): 17953, 1994.
- [39] J Enkovaara, C Rostgaard, J. J Mortensen, J Chen, M Dulak, L Ferrighi, J Gavnholt, C Glinsvad, V Haikola, H Hansen, et al. Electronic structure calculations with gpaw: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(25): 253202, 2010.
- [40] P. E Blöchl, C. J Först, ja J Schimpl. Projector augmented wave method: ab initio molecular dynamics with full wave functions. *Bulletin of Materials Science*, 26(1):33–41, 2003.
- [41] P Hohenberg ja W Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136 (3B):s. B864, 1964.
- [42] G. M D’Ariano ja H Yuen. Impossibility of measuring the wave function of a single quantum system. *Physical review letters*, 76(16):2832, 1996.
- [43] W Koch ja M. C Holthausen. *A chemist’s guide to density functional theory*, volume 2. Wiley-Vch Weinheim, 2001.
- [44] S Grimme. Density functional theory with london dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(2):211–228, 2011.
- [45] W Kohn ja L. J Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):s. A1133, 1965.
- [46] J. P Perdew, K Burke, ja M Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):s. 3865, 1996.
- [47] L. A Curtiss, K Raghavachari, G. W Trucks, ja J. A Pople. Gaussian-2 theory for molecular energies of first-and second-row compounds. *The Journal of chemical physics*, 94:7221, 1991.

- [48] H Jónsson, G Mills, ja K. W Jacobsen. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, volume 1, pages 385–404, 1998.
- [49] G Henkelman, B. P Uberuaga, ja H Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113:ss. 9901–9904, 2000.
- [50] A Nilsson, L. G Pettersson, ja J. K Norskov. Chemical bonding at surfaces and interfaces. 2008.
- [51] G Henkelman ja H Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, 113:9978, 2000.
- [52] R. G Parr, R. A Donnelly, M Levy, ja W. E Palke. Electronegativity: The density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68:3801, 1978.
- [53] P. K Chattaraj. *Chemical reactivity theory: a density functional view*. CRC Press, 2009.
- [54] R. F Bader. *Atoms in molecules*. Wiley Online Library, 1990.
- [55] W Tang, E Sanville, ja G Henkelman. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):s. 084204, 2009.
- [56] E Bitzek, P Koskinen, F Gähler, M Moseler, ja P Gumbsch. Structural relaxation made simple. *Physical review letters*, 97(17):170201, 2006.
- [57] L. W Finger ja R. M Hazen. Crystal structure and compression of ruby to 46 kbar. *Journal of Applied Physics*, 49(12):ss. 5823–5826, 1978.
- [58] R. D Felice ja J Northrup. Theory of the clean and hydrogenated $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(1\times 1)$ surfaces. *Physical Review B*, 60(24):ss. R16287–R16290, 1999.
- [59] X.-G Wang, A Chaka, ja M Scheffler. Effect of the environment on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface structures. *Physical Review Letters*, 84(16):s. 3650, 2000.
- [60] J Guo, D Ellis, ja D Lam. Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (1102) surfaces. *Physical Review B*, 45(23):s. 13647, 1992.
- [61] J Wittbrodt, W Hase, ja H Schlegel. Ab initio study of the interaction of water with cluster models of the aluminum terminated (0001) α -aluminum oxide surface. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(34):ss. 6539–6548, 1998.

- [62] K. C Hass, W. F Schneider, A Curioni, ja W Andreoni. The chemistry of water on alumina surfaces: Reaction dynamics from first principles. *Science*, 282(5387):ss. 265–268, 1998.
- [63] K Hass, W Schneider, A Curioni, ja W Andreoni. First-principles molecular dynamics simulations of H₂O on alpha-Al₂O₃ (0001). *Journal of Physical Chemistry B*, 104(23):ss. 5527–5540, 2000.
- [64] B Hammer. Special sites at noble and late transition metal catalysts. *Topics in catalysis*, 37(1):3–16, 2006.
- [65] J. K Nørskov, T Bligaard, B Hvolbæk, F Abild-Pedersen, I Chorkendorff, ja C. H Christensen. The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. *Chemical Society Reviews*, 37(10):2163–2171, 2008.
- [66] R. G Vranka ja E. L Amma. Crystal structure of trimethylaluminum. *Journal of the American Chemical Society*, 89(13):ss. 3121–3126, 1967.
- [67] D Berthomieu, Y Bacquet, L Pedocchi, ja A Goursot. Trimethylaluminum dimer structure and its monomer radical cation: A density functional study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(40):ss. 7821–7827, 1998.
- [68] A Laubengayer ja W Gilliam. The alkyls of the third group elements. i. vapor phase studies of the alkyls of aluminum, gallium and indium1. *Journal of the American Chemical Society*, 63(2):477–479, 1941.
- [69] B Hammer, L. B Hansen, ja J. K Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Physical Review B*, 59(11):7413, 1999.
- [70] Y Zhang ja W Yang. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters*, 80(4):890, 1998.
- [71] J Wellendorff, K. T Lundgaard, A Møgelhøj, V Petzold, D. D Landis, J. K Nørskov, T Bligaard, ja K. W Jacobsen. Density functionals for surface science: Exchange-correlation model development with bayesian error estimation. *Physical Review B*, 85(23):235149, 2012.
- [72] K Lee, É. D Murray, L Kong, B. I Lundqvist, ja D. C Langreth. Higher-accuracy van der waals density functional. *Physical Review B*, 82(8):081101, 2010.
- [73] R. A. v Santen, M Neurock, ja S. G Shetty. Reactivity theory of transition-metal surfaces: A brønsted- evans- polanyi linear activation energy- free-energy analysis. *Chemical Reviews*, 110(4):2005–2048, 2009.

- [74] M Shirazi ja S. D Elliott. Atomistic kinetic monte carlo study of atomic layer deposition derived from density functional theory. *Journal of computational chemistry*, 35(3):244–259, 2014.